

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)****(11) 공개번호** 10-2023-0075515  
**(43) 공개일자** 2023년05월31일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C09D 5/16 (2006.01) C09D 5/02 (2006.01)<br/>C09D 7/63 (2018.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C09D 5/1675 (2013.01)<br/>C09D 5/02 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7014877</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2021년09월28일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2023년04월28일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2021/076677</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2022/069482<br/>국제공개일자 2022년04월07일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>20199102.3 2020년09월29일<br/>유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>요툰 에이/에스<br/>노르웨이 산테포드 3202 피.오.박스 2021</p> <p>(72) 발명자<br/>슈조톡-피하체크 안나<br/>노르웨이 3216 산테오르 호야스바이엔 11<br/>자임 마리트<br/>노르웨이 3970 랑게순드 제제바이엔 11<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>김진희, 김태홍</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

**(54) 발명의 명칭 파울링 방출 코팅 조성물****(57) 요약**

본 발명은 (a) 중량 평균 Mw가 50,000 g/mol 이하, 예컨대 8,000 내지 50,000 g/mol인 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 상기 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템; (b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C09D 5/1687* (2013.01)

*C09D 7/63* (2018.01)

(72) 발명자

**레아드 마리안**

노르웨이 3942 포르스그룬 티탄베겐 40

**크링하우그 헨리크 에이치**

노르웨이 3115 톤스베르크 파거하임가텐 28비

**헤드 킵 외베르크**

노르웨이 3942 포르스그룬 티탄베겐 21

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

주석 화합물이 없는 파울링(fouling) 방출 코팅 조성물로서,

(a) 중량 평균 Mw가 50,000 g/mol 이하, 예컨대 8,000 내지 50,000 g/mol인 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템;

(b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물.

#### 청구항 2

주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물로서,

(a) 점도가 2,800 mPas 이하, 예컨대 300 내지 2800 mPas인 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템;

(b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

(a) 적어도 2개의 상이한 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A 및 B를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A의 중량 평균 Mw가 50,000 g/mol 이하이고 결합제 B의 중량 평균 Mw가 55,000 g/mol 이상이며, 상기 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템;

(b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물.

#### 청구항 4

제2항에 있어서,

(a) 적어도 2개의 상이한 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A 및 B를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A의 점도가 2,800 mPas 이하이고 결합제 B의 점도가 3500 mPas 이상이며, 상기 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템;

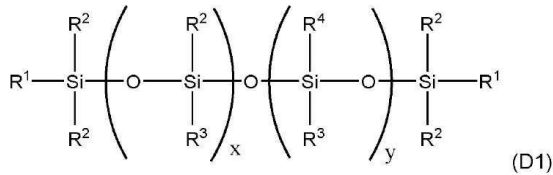
(b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물.

#### 청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 적어도 2개의 폴리실록산 결합제의 혼합물이 2.5 초과 PDI를 갖는 것인 파울링 방출 코팅 조성물.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리실록산 기반 결합제 A 또는 B가 하기 화학식 (D1)을 갖는 것인 파울링 방출 코팅 조성물:



식 중,

각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 히드록실기, C<sub>1-6</sub>-알콕시기, 또는 O-Si(R<sup>5</sup>)<sub>3-2</sub>(R<sup>6</sup>)<sub>z</sub>로부터 선택되고;

각각의 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>6-10</sub> 아릴, C<sub>7-10</sub> 알킬아릴, 또는 폴리(알킬렌 옥시드) 및/또는 R<sup>1</sup>에 대하여 기술된 바와 같은 기에 의해 치환된 C<sub>1-6</sub> 알킬로부터 선택되며;

각각의 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>6-10</sub> 아릴, C<sub>7-10</sub> 알킬아릴 또는 폴리(알킬렌 옥시드)에 의해 치환된 C<sub>1-6</sub> 알킬로부터 선택되고;

각각의 R<sup>5</sup>는 독립적으로 가수분해 가능한 기, 예컨대 C<sub>1-6</sub> 알콕시기, 아세톡시기, 엔옥시기 또는 케톡시기이며;

각각의 R<sup>6</sup>은 독립적으로 C<sub>1-6</sub> 알킬기로부터 선택되고;

z은 0 또는 1-2의 정수이며;

x는 적어도 2의 정수이고;

y는 적어도 2의 정수이다.

**청구항 7**

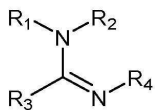
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (b)가 아미노실란인 파울링 방출 코팅 조성물.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (b)가 아미노알킬트리알콕시실란 또는 비스(알킬트리알콕시실릴)아민, 예컨대 비스(3-프로필트리에톡시실릴)아민 또는 3-아미노프로필트리에톡시실란인 파울링 방출 코팅 조성물.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (b)가 하기 화학식의 아미딘인 파울링 방출 코팅 조성물:



식 중,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 각기 독립적으로 수소, 1가 유기기, 1가 헤테로유기기, 및 이의 조합으로부터 선택되며,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 중 임의의 2개 이상은 임의로 함께 결합되어 고리 구조를 형성할 수 있다.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (b)가 1,8-디아자비시클로 5.4.0-7-운데센(DBU)인 파울링 방출 코팅 조성물.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, Zn, Li, K, Fe, Bi, Ce 또는 Zr의 염 또는 유기금속 화합물인 적어도 하나의 금속 촉매를 더 포함하는 파울링 방출 코팅 조성물.

**청구항 12**

주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물로서,

(a) 적어도 2개의 상이한 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A 및 B를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A의 중량 평균 Mw가 50,000 g/mol 이하이고 결합제 B의 중량 평균 Mw가 55,000 g/mol 이상이며, 상기 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템 적어도 40 중량%; 또는

적어도 2개의 상이한 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A 및 B를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A의 점도가 2,800 mPas 이하이고 결합제 B의 점도가 3500 mPas 이상이며, 상기 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템 적어도 40 중량%; 또는

50000 g/mol 이하의 Mw를 갖는 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 60 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템 적어도 40 중량%; 또는

2,800 mPas 이하의 점도를 갖는 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 60 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템 적어도 40 중량%;

(b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%;

(c) Zn, Li, K, Fe, Bi 또는 Zr의 염 또는 유기 금속 화합물인 적어도 하나의 금속 촉매 0.0 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5.0 중량%;

(d) 친수성 개질된 폴리실록산 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 30 중량%; 및

(e) 가교제 0 내지 8.0 중량%, 바람직하게는 2.0 내지 8.0 중량%

를 (건조 중량 기준으로) 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물.

**청구항 13**

해양 기관과 같은 기관에 파울링 방출 코팅 조성물을 도포하여 경화시키는 방법으로서,

(a) 50,000 g/mol 이하의 중량 평균 Mw를 갖는 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템; 및

(b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물

을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물을 기관에 도포하는 단계, 및 10℃ 이하, 예컨대 0 내지 10℃의 온도에서 파울링 방출 코팅 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 경화가 10℃ 이하, 예컨대 0 내지 10℃의 온도에서 수행되는 것인 방법.

**청구항 15**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에서 청구된 바와 같은 경화된 파울링 방출 코팅 조성물을 포함하는 기관.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 주석 촉매 화합물이 없고 저온에서 경화될 수 있는 파울링 방출 코팅 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 저 중량 평균 분자량 폴리실록산 또는 저 중량 및 고 중량 평균 분자량 폴리실록산의 조합 및 아미딘 또는 아민 촉매를 포함하는, 저온에서 경화될 수 있는 파울링 방출 조성물을 제공한다.

**배경 기술**

[0002] 파울링 방출 코팅은 해양 생물에 의한 파울링을 방지하기 위해 해양 선박에 사용된다. 그 코팅은 파울링 방출 표면이 매우 낮은 마찰 계수를 갖는다는 원칙에 따라 작동하며, 이에 따라 특히 선박이 항해 중일 때, 해양 생물이 표면에 부착되는 도전이 제기되며, 그리고 그에 따라 바다의 작용이 해양 생물을 선체에서 씻어낼 수 있다.

[0003] 그러므로, 파울링 방출 코팅은 낮은 표면 장력 및 낮은 탄성 계수를 특징으로 하므로 바이오파울링은 표면에 부착되지 않거나 또는 바이오파울링은 표면에 대한 물의 마찰에 의해 용이하게 씻겨 내려간다.

[0004] 이러한 코팅은 종종 히드록실 또는 실릴 단위와 같은 반응성(경화성) 기를 갖는 폴리실록산 기반 결합제로 구성된다. 폴리실록산 기반 결합제는 수분 및 촉매의 존재하에 가수분해 및 축합될 수 있다.

[0005] 유기주석(디옥틸주석 및 디부틸주석) 화합물은 견고하므로 실온 가황(RTV: room temperature vulcanizing) 제제화와 같은 반응을 촉진하기 위해 광범위하게 사용된다. 그러나, 촉매로 사용되는 유기주석 화합물은 독성학적으로 유해한 것으로 간주된다. 따라서, 파울링 방출 코팅에 유기주석 화합물을 사용하지 않는 것이 건강 및 환경적 관점 모두에서 이점이 있다. 인간의 건강과 환경을 보호하기 위한 목적을 가진 환경 규제 기관도 또한 공식 제품에서 유기주석 화합물의 사용에 대한 규제를 강화할 것으로 예상된다.

[0006] 따라서, 유기주석 촉매의 대체물로서 다른 유기금속 화합물을 추천하는 주석이 없는 경화 기술을 사용하는 폴리실록산의 경화에 대한 몇 가지 개시가 있다. 바람직하게는, 임의의 대체 촉매 화합물은 경화 시간, 포트 라이프(pot-life), 저장, 및 코팅 특성과 관련하여 유기금속 주석 화합물과 유사한 특성을 보장하여야 한다.

[0007] 종래 기술에 공지된 많은 시스템은 실온 또는 고온에서 경화되어 충분한 가교율을 보장한다. 파울링 방출 코팅에서 발생하는 특정 문제는 저온 경화 문제이다. 조선소는 일년 내내 가동되기 때문에 선박 코팅의 저온 경화는 중요하다. 일부 지역에서는 겨울 동안 도포 온도가 매우 낮은 온도에 도달할 수 있다. 대부분의 조선소는 현재 겨울이 추운 중국과 한국에 있다. 기존의 주변 경화 코팅은 과도한 경화 시간이 필요하여 생산성과 성능에 영향을 미친다.

[0008] 본 발명의 목적은 주석이 없는 폴리실록산 기반 결합제를 포함하는 저온 경화성 코팅 조성물을 제공하는 것이다. 언급된 목적은 아민 또는 아미딘 기반 촉매계와 조합하여 저 중량 평균 분자량(또는 저점도)의 폴리실록산을 사용하거나, 또는 결합제 중 하나가 더 낮은 분자량을 갖고 다른 하나가 더 높은 분자량을 갖는 폴리실록산 결합제의 조합을 사용하여 달성된다.

[0009] 주석 촉매가 회피되는 적용예들이 다양한 분야에서 존재한다.

[0010] EP 2776162/WO 2013/071078은 실란트 및 고무 분야에 속하며, 따라서 파울링 방출 적용예를 기술하지 않는다. 이 참고문헌에는 적어도 반응성 실릴기를 갖는 중합체, 가교제, Fe(III) 또는 Bi(III) 착물로부터 선택된 촉매, 접착 촉진제, 및 적어도 하나의 산성 화합물을 포함하는 조성물이 기술되어 있다.

[0011] 중점은 양호한 경화 특성과 양호한 접착력을 유지하면서 주석 촉매를 대체하는 것이다. 실시예에서는 25 Pas 및 3.6 Pas의 점도를 갖는 2개의 상이한 실라놀 말단 폴리실록산이 사용된다. 본 발명자들은 문헌 '078의 비율로 20 Pas 및 3.5 Pas의 점도를 갖는 실라놀 말단 폴리실록산의 조합은 저온에서의 경화를 초래하지 않는다는 것을 입증해 보여준다.

[0012] WO 2015/082408에는 코팅 조성물의 층을 기관상의 노화된 코팅층에 도포하는, 경화성 유기실록산 중합체, 유기비스무트 화합물 및 실란 커플링제를 포함하는 코팅 조성물이 제공된다. 실시예에서는 4000 mPas의 점도를 갖는 히드록시 말단 폴리디메틸실록산이 사용된다.

[0013] US 2017/0210856에는 적어도 하나의 유기규소 성분과 구아니딘 및 아미딘으로부터 선택된 적어도 하나의 질소 화합물을 포함하는 인조석 제조용 조성물이 기술되어 있다. 점도가 상당히 높은(3000 - 13,000 mPas) 실록산 결합제는 저분자량 화합물로부터 제조된다.

[0014] US 2014/0342166에는 적어도 하나의 폴리유기실록산, 플루오르화 폴리유기실록산, 또는 이의 조합을 포함하는

접착제와 아미딘 또는 구아니딘 촉매가 함께 사용되는 방출 코팅용 경화성 조성물이 기술되어 있다.

- [0015] 문단[54]에는, 상이한 히드록실 함유 폴리유기실록산의 조합이 사용될 수 있고, 바람직한 옵션으로서 고분자량(300,000 내지 1,000,000, 가장 바람직하게는 500,000 내지 700,000)인 하나의 폴리실록산 및 저분자량(150 - 150,000)인 하나의 폴리실록산을 사용하는 것이 기술되어 있다. 실온에서 경화되지 않았으며, 고온에서만 경화되었다.
- [0016] US 2015/0174904에는 잉크젯 인쇄를 위해 비스무트 및 아미딘과 함께 경화된 폴리실록산 조성물이 기술되어 있다. 유기폴리실록산 수지는 중량 평균 분자량이 800 - 7500 범위이다.
- [0017] US2012/0101237은 자체 접착성 경화제 조성물 분야에 속한다. 실시예 3의 경화제 조성물은 저분자량 폴리디메틸 실록산을 포함한다.
- [0018] 놀랍게도, 본 발명자들은 저분자량 아미딘 또는 아민 촉매와 조합하여 저분자량(또는 저점도) 폴리실록산 또는 상이한 분자량을 갖는 2개의 상이한 폴리실록산 결합제의 혼합물을 사용함으로써 5°C와 같은 저온에서 주석이 없는 경화가 달성할 수 있다는 것을 발견하였다. 고분자량인 하나의 폴리실록산 기반 결합제만을 사용하는 경우, 경화는 본 발명의 촉매 시스템을 사용하여 5°C에서 발생하지 않았다.
- [0019] 시스템의 견고성을 증가시키고 적절한 포트 라이프를 보장하기 위해 비스무트, 아연 또는 리튬 기반 촉매와 같은 금속 촉매를 첨가하는 것도 또한 바람직하다.
- [0020] 본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물은 덜 독성이다. 본 발명의 파울링 방출 조성물은 또한 더 낮은 온도에서 경화될 수 있다.

**발명의 내용**

- [0021] 한 양상에서 볼 때, 본 발명은, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물로서,
- [0022] (a) 중량 평균 Mw가 50,000 g/mol 이하, 예컨대 8,000 내지 50,000 g/mol인 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%(건조 중량)를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템;
- [0023] (b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물
- [0024] 을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물을 제공한다.
- [0025] 또 다른 양상에서 볼 때, 본 발명은, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물로서,
- [0026] (a) 점도가 2,800 mPas 이하, 예컨대 300 내지 2,800 mPas인 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%(건조 중량)를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템;
- [0027] (b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물
- [0028] 을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물을 제공한다.
- [0029] 또 다른 양상에서 볼 때, 본 발명은, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물로서,
- [0030] (a) 적어도 2개의 상이한 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A 및 B를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A의 중량 평균 Mw가 50,000 g/mol 이하이고 결합제 B의 중량 평균 Mw가 55,000 g/mol 이상이며, 상기 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%(건조 중량)를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템;
- [0031] (b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물
- [0032] 을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물을 제공한다.
- [0033] 또 다른 양상에서 볼 때, 본 발명은, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물로서,
- [0034] (a) 적어도 2개의 상이한 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A 및 B를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A의 점도가 2,800 mPas 이하이고 결합제 B의 점도가 3500 mPas 이상이며, 상기 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%(건조 중량)를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시

스텝;

- [0035] (b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물
- [0036] 을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물을 제공한다.
- [0037] 또 다른 양상에서 볼 때, 본 발명은, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물로서,
- [0038] (a) 2.5 초과 PDI 및 20,000 내지 120,000 g/mol의 Mw를 갖는 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템;
- [0039] (b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물
- [0040] 을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물을 제공한다.
- [0041] 또 다른 양상에서 볼 때, 본 발명은, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물로서,
- [0042] (a) PDI가 2.5를 초과하고 점도가 400 내지 30,000 mPas인 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템;
- [0043] (b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물
- [0044] 을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물을 제공한다.
- [0045] 한 실시양태에서, 본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물은 철, 지르코늄, 리튬, 칼륨, 비스무트, 세륨 및/또는 아연의 화합물로부터 선택된 금속 촉매를 더 포함한다.
- [0046] 본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물은 철, 지르코늄, 리튬, 칼륨, 비스무트 및/또는 아연의 화합물로부터 선택된 금속 촉매를 더 포함하는 경우가 바람직하다.
- [0047] 본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물이 가교제를 더 포함하는 경우가 바람직하다.
- [0048] 또 다른 양상에서 볼 때, 본 발명은 본원에서 정의된 바와 같은 파울링 방출 코팅 조성물을 기판에 도포, 예컨대 분무하고, 코팅 조성물이 경화되도록 하는 것을 포함하는, 기판에 파울링 방출 코팅 조성물을 도포하는 방법을 제공한다. 이상적으로는 경화 공정은 10°C 이하, 예컨대 0 내지 10°C의 온도에서 발생할 수 있다.
- [0049] 또 다른 양상에서 볼 때, 본 발명은, 기판에 파울링 방출 코팅 조성물을 도포하여 경화시키는 방법으로서,
- [0050] (a) 50,000 g/mol 이하의 중량 평균 Mw를 갖는 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템; 및
- [0051] (b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물
- [0052] 을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물을 기판에 도포하는 단계, 및
- [0053] 10°C 이하, 예컨대 0 내지 10°C의 온도에서 파울링 방출 코팅 조성물을 경화시키는 단계
- [0054] 를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0055] 또 다른 양상에서 볼 때, 본 발명은, 기판에 파울링 방출 코팅 조성물을 도포하여 경화시키는 방법으로서,
- [0056] (a) 2,800 mPas 이하의 점도를 갖는 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템; 및
- [0057] (b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물
- [0058] 을 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물을 기판에 도포하는 단계, 및
- [0059] 10°C 이하, 예컨대 0 내지 10°C의 온도에서 파울링 방출 코팅 조성물을 경화시키는 단계
- [0060] 를 포함하는 방법을 제공한다. 바람직한 기판은 선박 기판이다.
- [0061] 또 다른 양상에서 볼 때, 본 발명은 상기에서 정의된 바의 경화된 파울링 방출 코팅 조성물을 포함하는 기판을 제공한다.
- [0062] 또 다른 양상에서 볼 때, 본 발명은 상기 기판에 본원에서 정의된 바의 파울링 방출 코팅 조성물을 10°C 이하, 예컨대 0 내지 10°C의 온도에 노출시키는 단계를 포함하는 기판의 저온 경화 방법을 제공한다.

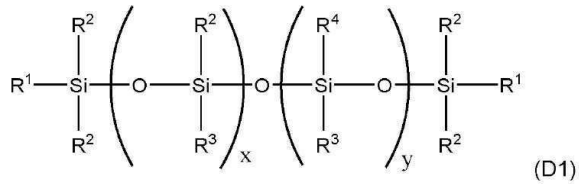
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0063] 정의
- [0064] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "파울링 방출 조성물(fouling release composition)" 또는 "파울링 방출 코팅 조성물(fouling release coating composition)"은 표면에 도포될 때 바다 생물이 영구적으로 부착하기 어려운 파울링 방출 표면을 제공하는 조성물을 지칭한다.
- [0065] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "결합제 시스템(또는 결합제)(binder system)"는 조성물의 막 형성 성분을 지칭한다. 상기 조성물의 폴리실록산 기반 결합제(들)은 결합제 시스템에서의 주 결합제이다, 즉 결합제 시스템의 적어도 50 중량%, 예컨대 적어도 75 중량%를 형성한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "결합제 시스템"는 첨가제 오일을 포함하지 않는다. 첨가제 오일은 본원에서 막 형성 성분으로 간주되지 않는다.
- [0066] 한 실시양태에서 결합제 시스템은 폴리실록산 기반 결합제(들)로 구성된다. 따라서, 결합제 시스템은 폴리실록산 기반 결합제 A 또는 폴리실록산 기반 결합제 A 및 B로 구성될 수 있다.
- [0067] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "도료(paint)"는 본원에서 기술된 바의 파울링 방출 코팅 조성물 및 임의로 사용할 준비가 된, 예컨대 분무용의 용매를 포함하는 조성물을 지칭한다. 따라서, 파울링 방출 코팅 조성물은 그 자체가 도료일 수 있거나 또는 파울링 방출 코팅 조성물은 도료를 제조하기 위해 용매가 첨가되는 농축물일 수 있다.
- [0068] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "폴리실록산"은 실록산, 즉 -Si-O- 반복 단위를 포함하는 중합체를 지칭한다.
- [0069] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "폴리실록산 기반 결합제"는 중합체의 총 중량을 기준으로, 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 60 중량%, 더 바람직하게는 적어도 70 중량%의 모티프 -Si-O-를 포함하는 반복 단위를 포함하는 결합제를 지칭한다. 폴리실록산 기반 결합제는 중합체의 총 중량을 기준으로 최대 99.99 중량%의 모티프 -Si-O-를 포함하는 반복 단위를 포함할 수 있다. 반복 단위 -Si-O-는 단일 순서로 연결될 수 있거나 또는 대안적으로 비실록산 부분, 예컨대 유기 기재 부분에 의해 중단될 수 있다.
- [0070] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "비분해성 폴리실록산 기반 결합제(non-degradable polysiloxane-based binder)"는 해수에서 가수분해성 분해 또는 침식을 받지 않는 폴리실록산 기반 결합제를 지칭한다.
- [0071] 용어 주석 화합물이 없는(free of tin compound)은 본 발명의 파울링 방출 조성물이 0.1 중량% 미만의 주석을 포함하는 화합물을 함유하고, 이상적으로는 주석을 포함하는 화합물이 없음을 의미한다.
- [0072] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "알킬"은 포화된 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 기를 지칭한다.
- [0073] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "시클로알킬"은 시클릭 알킬기를 지칭한다.
- [0074] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "알킬렌"은 2가 알킬기를 지칭한다.
- [0075] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "알케닐"은 불포화된 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭기를 지칭한다.
- [0076] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "아릴"은 적어도 하나의 방향족 고리를 포함하는 기를 지칭한다. 용어 아릴은 하나 이상의 방향족 고리가 시클로알킬 고리에 융합되는 융합 고리 계를 포함한다. 아릴기의 예는 페닐, 즉 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>이다.
- [0077] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "치환된"은 기 내의 수소 원자 중 하나 이상, 예를 들어 최대 6개, 더 구체적으로 1, 2, 3, 4, 5 또는 6개가 상응하는 수의 기술된 치환기에 의해 서로 독립적으로 대체된 기를 지칭한다.
- [0078] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "아릴알킬"기는 Si에 대한 결합이 알킬 부분을 통해 이루어지는 기를 지칭한다.
- [0079] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "폴리에테르"는 알킬렌 단위에 의해 중단된 2개 이상의 -O- 연결을 포함하는 화합물을 지칭한다.
- [0080] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "폴리(알킬렌 옥사이드)", "폴리(옥시알킬렌) 및 "폴리(알킬렌 글리콜)"은 -알킬렌-O- 반복 단위를 포함하는 화합물을 지칭한다. 전형적으로 알킬렌은 에틸렌 또는 프로필렌이다.
- [0081] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 중량%는, 달리 명시되어 있지 않는 한, 코팅 조성물의 건조 중량을 근거로 한다.

- [0082] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "PDI" 또는 다분산 지수는 비 Mw/Mn을 지칭하고, 여기서 Mw는 중량 평균 분자량을 지칭하며 Mn은 수 평균 분자량을 지칭한다. PDI는 때때로 대안적으로 D(분산도)로서 지칭된다.
- [0083] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "휘발성 유기 화합물(VOC: volatile organic compound)"은 250°C 이하의 비점을 갖는 화합물을 지칭한다.
- [0084] 본원에서 사용된 바의 "항파울링제(antifouling agent)"는 해양 생물이 표면 상에 정착하는 것을 방지하고/하거나, 해양 생물이 표면상에서 성장하는 것을 방지하고/하거나, 해양 생물이 표면으로부터 제거되는 것을 촉진하는 생물학적 활성 화합물 또는 생물학적 활성 화합물의 혼합물을 지칭한다.
- [0085] **발명의 상세한 설명**
- [0086] 본 발명은 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물과 함께 상이한 분자량의 적어도 2개의 상이한 경화성 폴리실록산 기반 결합제 또는 특정 PDI 및 Mw를 갖는 적어도 하나의 폴리실록산을 포함하는 폴리실록산 기반 결합제를 포함하는 파울링 방출 코팅 조성물에 관한 것이다.
- [0087] 특정 저분자량 아민 또는 아미딘 화합물과 조합된 본 발명의 결합제 시스템의 사용을 통해 주석 촉매를 사용하지 않고 0 내지 10°C, 예컨대 2 내지 8°C와 같은 저온에서 코팅 조성물을 경화시키는 것이 가능하였다.
- [0088] **폴리실록산 기반 결합제 시스템**
- [0089] 파울링 방출 코팅 조성물 중의 결합제 시스템은 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제 성분 A를 포함한다. 한 실시양태에서, 요구되는 폴리실록산 기반 결합제 시스템은 본원에서 정의된 바의 상이한 분자량 또는 점도를 갖는 2개의 별개의 폴리실록산 중합체 A 및 B를 포함한다.
- [0090] 임의의 폴리실록산 기반 결합제는 바람직하게는 비분해성 경화성 폴리실록산 기반 결합제이다.
- [0091] 본 발명의 코팅 조성물에 존재하는 임의의 폴리실록산 기반 결합제는 적어도 50 중량%의 폴리실록산 부분, 바람직하게는 60 중량% 초과, 폴리스실록산 부분, 더욱더 바람직하게는 70 중량% 초과, 폴리스실록산 부분, 예컨대 99.99 중량% 이상의 폴리스실록산 부분을 포함한다. 전형적인 범위는 폴리스실록산 기반 결합제 중의 50-100 중량%의 폴리스실록산 부분, 60-99.999 중량%의 폴리스실록산 부분, 또는 70-99.99 중량%의 폴리스실록산 부분을 포함한다.
- [0092] 폴리스실록산 부분은 폴리스실록산 기반 결합제의 총 중량을 기준으로 모티프 -Si-O-를 포함하는 반복 단위로 정의된다. 폴리스실록산 부분의 중량%는 폴리스실록산 합성에서 출발 물질의 화학양론적 중량비를 근거로 결정될 수 있다. 대안적으로, 폴리스실록산 함량은 IR 또는 NMR과 같은 분석 기술을 사용하여 결정될 수 있다.
- [0093] 전형적으로, 폴리스실록산 부분의 중량%는 폴리스실록산 합성에서 반응성 출발 물질의 몰비를 근거로 계산된다. 반응 혼합물에 물 과량의 단량체가 존재하면, 이러한 물 과량은 계산되지 않는다. 반응의 화학양론을 근거로 반응할 수 있는 단량체만이 계산된다.
- [0094] 상업적으로 구입 가능한 폴리스실록산 기반 결합제 중의 중량% 폴리스실록산 부분에 대한 정보는 공급업체로부터 용이하게 얻을 수 있다.
- [0095] 폴리스실록산 기반 결합제는 실록산 단위의 단일 반복 순서로 구성될 수 있거나 비실록산 부분, 예컨대 유기 부분에 의해 중단될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 폴리스실록산 기반 결합제가 Si-O 반복 단위만을 함유하는 경우가 바람직하다.
- [0096] 유기 부분은, 예를 들어, 알킬렌, 아릴렌, 폴리(알킬렌 옥시드), 아미드, 티오에테르 또는 이의 조합을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 유기 부분은, 예를 들어 알킬렌, 아릴렌, 폴리(알킬렌 옥시드), 아미드, 또는 이의 조합을 포함할 수 있다.
- [0097] 경화성은 폴리스실록산 기반 결합제가 폴리스실록산 기반 결합제 분자 사이에서 또는 가교제를 통해 가교 반응이 일어날 수 있게 하는 작용기를 포함한다는 것을 의미한다.
- [0098] 폴리스실록산 기반 결합제는 바람직하게는 말단 및/또는 펜던트 경화 반응성 작용기를 갖는 유기폴리스실록산이다. 분자당 최소 2개의 경화 반응성 작용기가 바람직하다. 경화 반응성 작용기의 예는 실라놀, 알콕시, 아세톡시, 에톡시, 및/또는 케톡시이다. 바람직한 폴리스실록산 기반 결합제는 실라놀, 알콕시 또는 아세톡시기로부터 선택된 경화 반응성 작용기를 함유한다. 경화 반응은 전형적으로 축합 경화 반응이다. 폴리스실록산 기반 결합제는 임의로 하나 초과, 유형의 경화 반응성 기를 포함하며, 예를 들어 축합 경화 및 아민/에폭시 경화 둘 모두를 통해 경화될 수 있다.

[0099] 폴리실록산 기반 결합제는 본 발명의 요구 사항이 충족되는 한 한 가지 유형의 폴리실록산으로만 구성될 수 있거나 또는 상이한 폴리실록산의 혼합물일 수 있다.

[0100] 본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물 중에 존재하는 결합제 A 및/또는 B와 같은 바람직한 폴리실록산 기반 결합제는 하기 화학식 (D1)으로 표시된다:



[0101]

[0102] 식 중,

[0103] 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 히드록실기, C<sub>1-6</sub>-알콕시기, 또는 O-Si(R<sup>5</sup>)<sub>3-z</sub>(R<sup>6</sup>)<sub>z</sub>로부터 선택되고;

[0104] 각각의 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>6-10</sub> 아릴, C<sub>7-10</sub> 알킬아릴, 또는 폴리(알킬렌 옥시드) 및/또는 R<sup>1</sup>에 대하여 기술된 바와 같은 기에 의해 치환된 C<sub>1-6</sub> 알킬로부터 선택되며;

[0105] 각각의 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>6-10</sub> 아릴, C<sub>7-10</sub> 알킬아릴 또는 폴리(알킬렌 옥시드)에 의해 치환된 C<sub>1-6</sub> 알킬로부터 선택되고;

[0106] 각각의 R<sup>5</sup>는 독립적으로 가수분해 가능한 기, 예컨대 C<sub>1-6</sub> 알콕시기, 아세톡시기, 엔옥시기 또는 케톡시기이며;

[0107] 각각의 R<sup>6</sup>은 독립적으로 C<sub>1-6</sub> 알킬기로부터 선택되고;

[0108] z은 0 또는 1-2의 정수이며;

[0109] x는 적어도 2의 정수이고;

[0110] y는 적어도 2의 정수이다.

[0111] 바람직하게는 R<sup>1</sup>은 히드록실기 및 O-Si(R<sup>5</sup>)<sub>3-z</sub>(R<sup>6</sup>)<sub>z</sub>로부터 선택되며, 여기서 R<sup>5</sup>는 C<sub>1-6</sub> 알콕시기이고, R<sup>6</sup>은 C<sub>1-6</sub> 알킬이며 z은 0 또는 1-2의 정수이다. 더 바람직하게는 R<sup>1</sup>은 히드록실기 및 O-Si(R<sup>5</sup>)<sub>3-z</sub>(R<sup>6</sup>)<sub>z</sub>로부터 선택되며, 상기 R<sup>5</sup>는 C<sub>1-3</sub> 알콕시기이고, R<sup>6</sup>은 C<sub>1-3</sub> 알킬이며 z은 0 또는 1-2의 정수이다. 더욱더 바람직하게는 R<sup>1</sup>은 히드록실기이다.

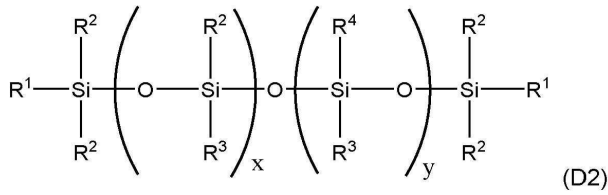
[0112] 바람직하게는 R<sup>2</sup>는 C<sub>1-10</sub> 알킬기이다. 더 바람직하게는 R<sup>2</sup>는 C<sub>1-4</sub> 알킬기, 더욱더 바람직하게는 C<sub>1-2</sub> 알킬기, 훨씬 더 바람직하게는 메틸기이다. 바람직하게는 각각의 R<sup>2</sup>는 동일하다.

[0113] 바람직하게는 R<sup>3</sup>는 C<sub>1-10</sub> 알킬기이다. 더 바람직하게는 R<sup>3</sup>은 C<sub>1-4</sub> 알킬기, 더욱더 바람직하게는 C<sub>1-2</sub> 알킬기, 훨씬 더 바람직하게는 메틸기이다. 바람직하게는 각각의 R<sup>3</sup>은 동일하다.

[0114] 바람직하게는 R<sup>4</sup>는 C<sub>1-10</sub> 알킬기이다. 더 바람직하게는 R<sup>4</sup>는 C<sub>1-4</sub> 알킬기, 더욱더 바람직하게는 C<sub>1-2</sub> 알킬기, 훨씬 더 바람직하게는 메틸기이다. 바람직하게는 각각의 R<sup>4</sup>는 동일하다.

[0115] 더욱더 바람직하게는 R<sup>1</sup>은 히드록실기이고 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각기 메틸기이다.

[0116] 본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물에 존재하는 또 다른 바람직한 폴리실록산 기반 결합제, 예컨대 결합제 A 및/또는 B는 하기 화학식 (D2)로 표시된다:



[0117]

[0118]

식 중,

[0119]

각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 히드록실기, C<sub>1-6</sub>-알콕시기 또는 O-Si(R<sup>5</sup>)<sub>3-z</sub>(R<sup>6</sup>)<sub>z</sub>로 부터 선택되며;

[0120]

각각의 R<sup>2</sup> 내지 R<sup>4</sup>는 메틸이고;

[0121]

각각의 R<sup>5</sup>는 독립적으로 가수분해 가능한 기, 예컨대 C<sub>1-6</sub> 알콕시기, 아세톡시기, 엔옥시기 또는 케톡시기이며;

[0122]

각각의 R<sup>6</sup>은 독립적으로 C<sub>1-6</sub> 알킬기로부터 선택되고;

[0123]

z은 0 또는 1-2의 정수이며;

[0124]

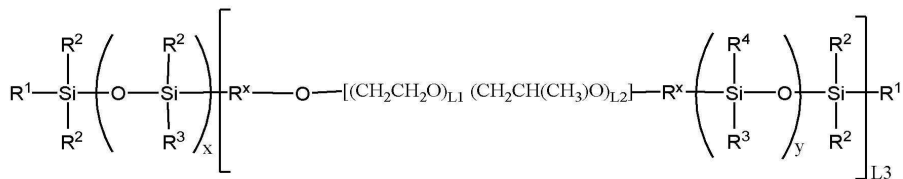
x는 적어도 2의 정수이고;

[0125]

y는 적어도 2의 정수이다.

[0126]

본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물에 존재하는 또 다른 바람직한 폴리실록산 기반 결합제, 예컨대 결합제 A 및 /또는 B는 하기 화학식 (D3)으로 표시된다:



[0127]

(D3)

[0128]

식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 x 및 y는 (D1)에 대하여 정의된 바와 같고, R<sup>x</sup>는 C<sub>2-3</sub> 알킬이며, 각각의 L1은 0 내지 50 이고, 각각의 L2는 0 내지 50이며, 단 L1+L2는 2 내지 50, 바람직하게는 4 내지 40, 더 바람직하게는 4-20, 가장 바람직하게는 4-10 이고, L3는 1-200, 바람직하게는 2-100, 가장 바람직하게는 5-50이다. 폴리실록산 부분은 분자의 최소 50 중량%를 형성하여야 한다.

[0129]

바람직하게는 본 발명의 폴리실록산 기반 결합제 A 또는 B는 화학식 D1으로 표시된다.

[0130]

본 발명의 임의의 폴리실록산 기반 결합제 A 또는 B가 폴리디메틸실록산인 경우가 바람직하다.

[0131]

당업자는 폴리실록산 기반 결합제가 폴리실록산 합성으로부터의 잔류물인 소량의 불순물, 예컨대 시클릭 실록산, 예컨대 D4, D5 및 D6 시클로실록산을 함유할 수 있음을 알 것이며, 여기서 명칭(D4, D5 또는 D6)은 시클릭 폴리실록산 내의 반복 Si-O 단위의 수(즉, 각각 시클릭 폴리실록산 내의 4, 5 또는 6개의 반복 Si-O 단위)를 지칭한다. 건강, 안전, 및 환경적 측면에서, 코팅에 존재하는 시클릭 폴리실록산의 양을 제한하는 것이 바람직하다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 폴리실록산 기반 결합제는 시클릭 폴리실록산을 5% 미만, 바람직하게는 2% 미만, 더 바람직하게는 1% 미만 함유한다. 하나의 특히 바람직한 실시양태에서, 폴리실록산 기반 결합제는 시클릭 폴리실록산이 없다.

[0132]

폴리실록산 기반 결합제 A의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 50,000 g/mol 이하, 예컨대 3,500 내지 50,000 g/mol, 바람직하게는 8,000 내지 50,000 g/mol이다. 더 바람직한 실시양태에서, 폴리실록산 기반 결합제 A의 중량 평균 분자량은 10,000 내지 48,000 g/mol, 더 바람직하게는 15,000 내지 45,000 g/mol, 특히 20,000 내지 40,000 g/mol이다.

[0133]

한 실시양태에서, 폴리실록산 기반 결합제 A의 수 평균 분자량(Mn)은 25,000 g/mol 미만, 예컨대 1,000 내지

24,000 g/mol, 바람직하게는 2,000 내지 24,000 g/mol이다. 더 바람직한 실시양태에서, 폴리실록산 기반 결합제 A의 수 평균 분자량은 3,000 내지 19,500 g/mol, 더 바람직하게는 4,000 내지 19,500 g/mol, 특히 5,000 내지 19,500 g/mol이다. 본원에 언급된 수 평균 분자량(Mn) 값은, 예컨대 폴리스티렌 표준에 대해 측정된 GPC에 의해 실험적으로 얻어진 값에 상응한다. 이 방법은 하기 실험 섹션에 제공되어 있다.

- [0134] 한 실시양태에서, 폴리실록산 기반 결합제 시스템은 적어도 2개의 폴리실록산 기반 결합제 A 및 B를 포함한다. 결합제 B의 중량 평균 Mw는 55,000 g/mol 이상, 예컨대 60,000 내지 120,000 g/mol, 더욱더 바람직하게는 65,000 내지 110,000 g/mol이다.
- [0135] 폴리실록산 기반 결합제 A의 점도는 바람직하게는 2,800 mPas 이하, 예컨대 400 내지 2,800 mPas, 더 바람직하게는 400 내지 2,000 mPas, 특히 500 내지 1500 mPas이다.
- [0136] 한 실시양태에서, 폴리실록산 기반 결합제 시스템은 적어도 2개의 폴리실록산 기반 결합제 A 및 B를 포함한다. 결합제 B의 점도는 3,500 mPas 이상, 예컨대 4,000 내지 30,000 mPas, 더욱더 바람직하게는 5,000-25,000 mPas이다.
- [0137] 결합제 시스템은 적어도 35 중량%의 파울링 방출 코팅 조성물(건조 중량), 예컨대 적어도 40 중량%, 특히 적어도 45 중량%, 예컨대 35 내지 75 중량%의 파울링 방출 코팅 조성물(건조 중량)을 형성한다.
- [0138] 결합제 A는 적어도 27 중량%의 결합제 시스템, 예컨대 적어도 40 중량%의 결합제 시스템을 형성한다. 일부 실시양태에서, 결합제 A는 결합제 시스템에서 오로지 폴리실록산 중합체이다. 따라서 적어도 80 중량%의 결합제 시스템 예컨대 적어도 90 중량%의 결합제 시스템을 형성할 수 있다. 일부 실시양태에서 결합제 시스템은 100 중량%의 결합제 A를 포함할 수 있다.
- [0139] 2개의 결합제가 존재하는 경우, 각각의 결합제가 결합제 시스템의 적어도 27 중량%를 형성하고, 바람직하게는 각각이 결합제 시스템의 적어도 40 중량%를 형성하는 것이 바람직하다. 결합제 A 대 결합제 B의 비는 30:70 내지 70:30, 바람직하게는 40:60 내지 60:40, 더 바람직하게는 45:55 내지 55:45 범위인 것이 바람직하다.
- [0140] 대안적으로 볼 때, 각각의 결합제는 파울링 방출 코팅 조성물의 적어도 20 중량%를 형성한다.
- [0141] 결합제 A 및 B의 혼합물이 이용되는 경우, 결합제 혼합물의 PDI가 적어도 2.5, 예컨대 2.5 내지 10, 특히 3.0 내지 8.0인 경우가 바람직하다.
- [0142] 결합제 A 및 B의 혼합물이 결합제 시스템에 이용되는 경우, 결합제 시스템의 PDI가 적어도 2.5, 예컨대 2.5 내지 10, 특히 3.0 내지 8.0인 경우가 바람직하다.
- [0143] 결합제 A 및 B의 혼합물이 결합제 시스템에 이용되는 경우, 결합제 시스템의 점도가 400 내지 30,000 mPas, 더 바람직하게는 1,000 내지 25,000 mPas, 더욱더 바람직하게는 2,000 내지 15,000 mPas, 예컨대 2,500 내지 11,000 mPas인 경우가 바람직하다.
- [0144] 결합제 A 및 B의 혼합물이 결합제 시스템에 이용되는 경우, 결합제 시스템의 중량 평균 분자량이 25,000 - 100,000 g/mol, 더 바람직하게는 30,000 - 80,000, 더욱더 바람직하게는 40,000 - 80,000 g/mol인 경우가 바람직하다. 결합제 A 및 B의 혼합물이 결합제 시스템에 이용되고 결합제 시스템의 중량 평균 분자량이 50,000 초과인 경우 결합제 시스템의 PDI가 적어도 2.5인 경우가 또한 바람직하다.
- [0145] 한 실시양태에서, 본 발명의 결합제 시스템은 PDI가 2.5 이상, 예컨대 2.5 내지 10, 특히 3.0 내지 8.0인 적어도 하나의 폴리실록산 결합제 A를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 폴리실록산 결합제는 2개의 상이한 폴리실록산을 포함한다.
- [0146] 하나의 결합제가 있는 경우 결합제는 결합제 시스템의 적어도 60 중량%, 바람직하게는 결합제 시스템의 적어도 80 중량%를 형성하는 경우가 바람직하다. 대안적으로 볼 수 있는 바와 같이, 결합제 A는 파울링 방출 코팅 조성물의 적어도 40 중량%를 형성한다.
- [0147] **친수성 개질된 폴리실록산**
- [0148] 본 발명의 코팅 조성물은 친수성 개질된 폴리실록산을 더 포함할 수 있다. 이 성분은 상기 논의된 폴리실록산 결합제 성분 A 및 B와 상이하다는 것이 이해될 것이다.
- [0149] 친수성 개질된 폴리실록산은 관련 경화 온도(0-40°C)에서 결합제 또는 가교제(존재하는 경우)와 반응할 수 있는 Si-OH기, Si-OR(알콕시)기 등과 같은 실리콘 반응성 기를 함유하지 않는 것으로 이해되어야 하며, 따라서 친수

성 개질된 폴리실록산은 경화 반응에서, 특히 결합제 성분에 대해 비반응성인 것으로 의도된다. 이 성분은 결합제 시스템의 일부로 간주되지 않는다.

- [0150] 친수성 개질된 폴리실록산은 동일한 분자 내의 친수성 및 친유성 기 둘 모두의 함량으로 인해 계면활성제 및 유화제로 널리 사용된다. 본 발명에 따른 친수성 개질된 폴리실록산은 동일한 수의 폴리실록산 단위를 갖는 상응하는 비치환된 폴리실록산과 비교하여 더 친수성이 되도록 친수성기로 개질된 폴리실록산이다. 친수성은 에테르(예컨대 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜과 같은 폴리옥시알킬렌기), 알코올(예컨대 폴리(글리세롤), 아마이드(예컨대 피롤리돈, 폴리비닐피롤리돈, (메트)아크릴아미드)산(예컨대 카르복실산, 폴리(메트)아크릴산), 아민(예컨대 폴리비닐아민, 아민기를 포함하는 (메트)아크릴 중합체)와 같은 친수성기를 사용한 개질에 의해 얻어질 수 있다. 전형적으로, 친수성 개질된 폴리실록산은 오일이다.
- [0151] 하나의 바람직한 실시양태에서, 친수성 기는 비이온성이다.
- [0152] 본원에서 '비이온성'은 친수성 개질된 폴리실록산이 어떠한 염 모이어티도 함유하지 않는다는 것을 의미하며; 특히, 전형적으로 어떠한 금속 양이온도 함유하지 않는다는 것을 의미한다.
- [0153] 비이온성 친수성 개질된 폴리실록산의 친수성은 HLB(친수성-친유성 균형) 파라미터에 따라 결정될 수 있다. 본 발명의 친수성 개질된 폴리실록산이 비이온성인 경우, HLB(친수성-친유성 균형)는 1-12, 바람직하게는 1.0-10, 더 바람직하게는 1.0-8.0, 가장 바람직하게는 2.0-7.0 범위이다. 특정 실시양태에서, 비이온성 친수성 개질된 폴리실록산은 3.0-6.0 범위의 HLB를 갖는다.
- [0154] 본원에서 HLB는 전형적으로 방정식 "중량% 친수성 기"/5를 사용하는 그리핀 모델에 따라 결정된다(참고: Griffin, W.C. Calculation of HLB values of non-ionic surfactants, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1954, 5, 249 - 256). HLB 파라미터는 비이온성 계면활성제에 대해 잘 확립된 파라미터이며 상업적으로 구입 가능한 친수성 개질된 폴리실록산의 공급업체로부터 용이하게 구입 가능하다. 계면활성제 HLB 값이 높을수록 더 친수성이다. 중량% 친수성 기는 친수성 개질된 폴리실록산 중의 친수성 기의 중량%를 의미한다.
- [0155] 친수성 개질된 폴리실록산의 한 기능은 코팅막 표면으로의 임의의 살생물제의 용해 및 수송을 촉진하는 것이다. 또한, 코팅-물 중간상에서 수화층의 형성이 파울링 방지 성능에 중요하다는 것도 또한 공지되어 있다.
- [0156] 친수성 개질된 폴리실록산의 친수성이 예를 들어 분자 내의 많은 양의 친수성 기로 인해 너무 높으면, 이는 너무 높은 침출 속도로 인해 살생물제(들) 및 친수성 개질된 폴리실록산의 조기 고갈로 이어질 수 있다. 높은 친수성은 또한 폴리실록산 기반 결합제 매트릭스와의 불량한 상용성을 야기할 것이며, 특히 높은 오일 양(10 중량% 초과)이 사용되는 경우, 불량한 막 균질성 및 불량한 접착을 야기한다.
- [0157] 살생물제 및 친수성 개질된 폴리실록산의 침출 속도를 제어하는 방법은 친수성 개질된 폴리실록산의 분자량, 친수성 및 결합제와의 혼화성을 포함한다. 매우 낮은 분자량의 친수성 개질된 폴리실록산은 높은 침출 속도를 허용하는 경향이 있는 반면, 너무 높은 분자량은 살생물제 및 친수성 개질된 폴리실록산의 침출이 원하는 속도가 되는 것을 허용하지 않을 수 있다.
- [0158] 따라서, 바람직한 실시양태에서, 친수성 개질된 폴리실록산은 500-18,000 g/mol 범위, 예컨대 1,000-16,000 g/mol 범위, 특히 2,000-15,050 g/mol 또는 4,000-15,050 g/mol 범위의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는다. 또한 친수성 개질된 폴리실록산에 대해 적합한 Mn 범위는 500-15,000 g/mol, 1,000-13,000 g/mol 또는 3,000-10,000 g/mol을 포함한다. 본원에서 언급된 수 평균 분자량(Mn) 값은 예컨대 폴리스티렌 표준에 대해 측정된 GPC에 의해 실험적으로 얻어진 값에 상응한다. 이 방법은 하기 실험 섹션에 제공되어 있다.
- [0159] 바람직한 실시양태에서, 친수성 개질된 폴리실록산은 1,000-50,000 g/mol, 바람직하게는 2,000-45,000 g/mol, 3,000-42,000 g/mol, 4,000-40,000 g/mol, 또는 5,000-40,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는다. 또한 적합한 범위는 5,000-30,000 g/mol, 예컨대, 5,000-25,000 g/mol 또는 10,000-20,000 g/mol을 포함한다. 본원에서 언급된 중량 평균 분자량(Mw) 값은 예컨대 폴리스티렌 표준에 대해 측정된 GPC에 의해 실험적으로 얻어진 값에 상응한다. 이 방법은 하기 실험 섹션에 제공되어 있다.
- [0160] 또한 친수성 개질된 폴리실록산이 실험 섹션에서 제공된 방법에 따라 측정될 때 20-4,000 mPa-s 범위, 예컨대 30-3,000 mPa-s 범위, 특히 50-2,500 mPa-s 범위의 점도를 갖는 경우가 바람직하다.
- [0161] 친수성 개질된 폴리실록산은 건조 중량으로 1.0 내지 30 중량%, 바람직하게는 건조 중량으로 2.0 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 건조 중량으로 4 내지 15 중량%의 양으로 코팅 조성물에 포함될 수 있다. 2개 이상의 상이한 유형의 친수성 개질된 폴리실록산이 존재하는 경우, 이들 양은 친수성 개질된 폴리실록산 성분들의 총합을



[0173] 각각의 R<sup>8</sup>은 독립적으로 -H, C<sub>1-4</sub>-알킬(예컨대 -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 페닐(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 및 C<sub>1-4</sub>-알킬카르보닐(예컨대 -C(=O)CH<sub>3</sub>, -C(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 및 -C(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 특히 -H, 메틸 및 -C(=O)CH<sub>3</sub>로부터 선택되며;

[0174] 각각의 R<sup>9</sup>은 독립적으로 C<sub>2-5</sub>-알킬렌(예컨대 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-), 아릴렌(예컨대 1,4-페닐렌) 및 아릴로 치환된 C<sub>2-5</sub>-알킬렌(예컨대 1-페닐 에틸렌)으로부터 선택되고, 특히 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 및 -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-와 같은 C<sub>2-5</sub>-알킬렌으로부터 선택되며;

[0175] k는 0-240이고, l은 1-60이며 k+l은 1-240이고;

[0176] n은 0-50이고, m은 0-50이며 m+n은 1-50이다.

[0177] 특히 R<sup>7</sup>은 메틸이며;

[0178] 각각의 R<sup>8</sup>은 독립적으로 -H 또는 C<sub>1-4</sub>-알킬 또는 -C(=O)CH<sub>3</sub>로부터 선택되고;

[0179] 각각의 R<sup>9</sup>은 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 또는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 또는 -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-이며;

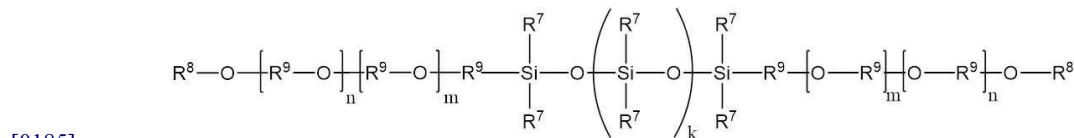
[0180] k는 0-240이고, l은 1-60이며 k+l은 1-240이고;

[0181] n은 0-50이고, m은 0-50이며 m+n은 1-50이다.

[0182] 모든 R<sup>7</sup>기가 동일한 경우가 바람직하다.

[0183] 이러한 유형의 상업적으로 구입 가능한 폴리테트라에틸렌 개질된 폴리실록산의 예는 신에쓰(ShinEtsu) 제조의 KF352A, KF353, KF945, KF6012, KF6017, 다우(DOW)제조 XIAMETER OFX-5220, DOWSIL OFX-5247, XIAMETER OFX-5329, XIAMETER OFX-5330이다.

[0184] 이의 또 다른 변형에서, 폴리테트라에틸렌 개질된 폴리실록산은 이의 골격에 폴리(옥시알킬렌) 사슬이 혼입된 폴리실록산이다. 이러한 친수성 개질된 폴리실록산 구조의 예시적인 예는 하기 화학식 (B)이다:



[0185]

[0186] 식 중, 각각의 R<sup>7</sup>은 독립적으로 C<sub>1-5</sub>-알킬(선형 또는 분지형 탄화수소기 포함) 및 아릴(예컨대, 페닐(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))로부터 선택되고, 특히 메틸이며;

[0187] 각각의 R<sup>8</sup>은 독립적으로 -H, C<sub>1-4</sub>-알킬(예컨대 -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 페닐(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 및 C<sub>1-4</sub>-알킬카르보닐(예컨대 -C(=O)CH<sub>3</sub>, -C(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 및 -C(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)로부터 선택되고, 특히 -H, 메틸 및 -C(=O)CH<sub>3</sub>로부터 선택되며;

[0188] 각각의 R<sup>9</sup>은 독립적으로 C<sub>2-5</sub>-알킬렌(예컨대 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-), 아릴렌(예컨대 1,4-페닐렌) 및 아릴로 치환된 C<sub>2-5</sub>-알킬렌(예컨대 1-페닐 에틸렌)으로부터 선택되고, 특히 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 및 -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-와 같은 C<sub>2-5</sub>-알킬렌으로부터 선택되며;

[0189] k는 0-240이고;

[0190] n은 0-50이며, m은 0-50이고 m+n은 1-50이다.

[0191] 특히, R<sup>7</sup>은 메틸이고;

[0192] 각각의 R<sup>8</sup>은 독립적으로 -H 또는 C<sub>1-4</sub>-알킬 또는 -C(=O)CH<sub>3</sub>로부터 선택되며;

[0193] 각각의 R<sup>9</sup>은 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, 또는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-이고;

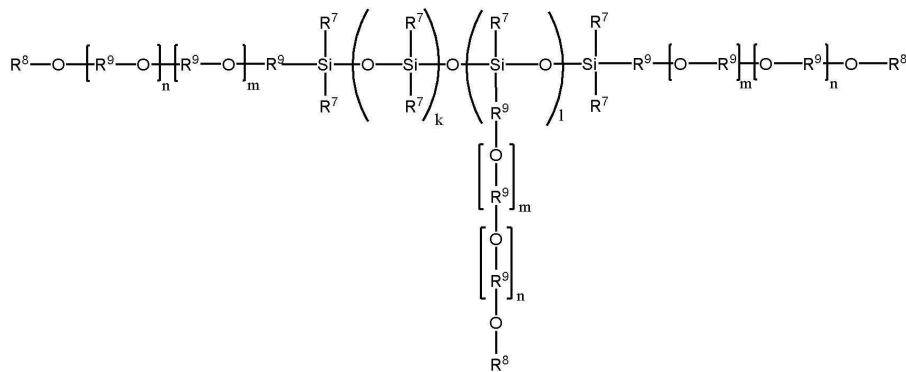
[0194] k는 0-240이며;

[0195] n은 0-50이고, m은 0-50이며 m+n은 1-50이다.

[0196] 모든 R<sup>7</sup> 기가 동일한 경우가 바람직하다.

[0197] 이러한 유형의 상업적으로 구입 가능한 친수성 개질된 폴리실록산은 다우 제조의 DOWSIL 2-8692 및 XIAMETER OFX-3667이다.

[0198] 여전히 또 다른 변형에서, 폴리에테르 개질된 폴리실록산은 이의 골격에 폴리옥시알킬렌 사슬이 혼입되고 거기에 폴리옥시알킬렌 사슬이 그래프팅된 폴리실록산이다. 이러한 친수성 개질된 폴리실록산의 구조의 예시적인 예는 하기 화학식(C)이다:



[0199]

[0200] 식 중, 각각의 R<sup>7</sup>은 독립적으로 C<sub>1-5</sub>-알킬(선형 또는 분지형 탄화수소기 포함) 및 아릴(예컨대, 페닐(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))로부터 선택되고, 특히 메틸이며;

[0201] 각각의 R<sup>8</sup>은 독립적으로 -H, C<sub>1-4</sub>-알킬(예컨대 -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 페닐(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 및 C<sub>1-4</sub>-알킬카르보닐(예컨대 -C(=O)CH<sub>3</sub>, -C(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 및 -C(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)로부터 선택되며, 특히 -H, 메틸 및 -C(=O)CH<sub>3</sub>로부터 선택되고;

[0202] 각각의 R<sup>9</sup>은 독립적으로 C<sub>2-5</sub>-알킬렌(예컨대 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-), 아릴렌(예컨대 1,4-페닐렌) 및 아릴로 치환된 C<sub>2-5</sub>-알킬렌(예컨대 1-페닐 에틸렌)으로부터 선택되고, 특히 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 및 -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-와 같은 C<sub>2-5</sub>-알킬렌으로부터 선택되며;

[0203] k는 0-240이고, l은 1-60이며 k+l은 1-240이고;

[0204] n은 0-50이며, m은 0-50이고 m + n은 1-50이다.

[0205] 특히, R<sup>7</sup>은 메틸이고;

[0206] 각각의 R<sup>8</sup>은 -H, 또는 C<sub>1-4</sub>-알킬 또는 -C(=O)CH<sub>3</sub>이며;

[0207] 각각의 R<sup>9</sup>은 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 또는 -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-이고;

[0208] k는 0-240이며, y는 1-60이고 x+y는 1-240이며;

[0209] n은 0-50이고, m은 0-50이며 m+n은 1-50이다.

[0210] 상기 구조 (A), (B) 및 (C)에서, 기 -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, 등은 2개의 가능한 배향 중 임의의 배향으

로 존재할 수 있다. 유사하게, k 및 l회를 나타내는 세그먼트는 전형적으로 폴리실록산 구조 내에 무작위로 분포하는 것으로 이해되어야 한다.

[0211] 이러한 실시양태 및 변형에서, 폴리에테르 또는 폴리(옥시알킬렌)은 바람직하게는 폴리옥시에틸렌, 폴리옥시프로필렌 및 폴리(옥시에틸렌-코-옥시프로필렌)으로부터 선택되며, 이들은 때때로 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리(에틸렌 글리콜-코-프로필렌 글리콜)로 지칭된다. 따라서, 상기 구조 (A), (B) 및 (C)에서, 2개의 산소 원자를 연결하는 각각의 R<sup>9</sup>는 바람직하게는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 및 -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-로부터 선택되며, 반면 규소 원자와 산소 원자를 연결하는 각각의 R<sup>9</sup>는 바람직하게는 C<sub>2-5</sub>-알킬로부터 선택된다.

[0212] 상기 구조 (A), (B) 및 (C)의 일부 실시양태에서, R<sup>8</sup>은 바람직하게는 수소가 아니다.

[0213] 하나 이상의 폴리에테르 개질된 폴리실록산은 상이한 유형, 예컨대 상기 기술된 유형 중 2개 이상일 수 있음이 이해되어야 한다.

[0214] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 친수성 개질된 폴리실록산은 폴리글리세롤기 또는 피롤리돈기를 포함한다.

[0215] **가교제 및/또는 경화제**

[0216] 본 발명의 폴리실록산 기반 결합체는 경화성이며, 실라놀, 알콕시실란, 케톡심, 및/또는 알콕시기와 같은 경화 반응성 작용기를 함유한다. 바람직하게는 폴리실록산 기반 결합체는 적어도 2개의 경화 반응성 작용기를 함유한다. 임의로 폴리실록산 기반 결합체는 하나 초과 유형의 경화 반응성 작용기를 포함한다. 바람직하게는 폴리실록산 기반 결합체는 단일 유형의 경화 반응성 작용기를 포함한다. 적절한 가교제 및/또는 경화제는 폴리실록산 기반 결합체에 존재하는 경화 반응성 작용기에 따라 선택된다.

[0217] 바람직한 폴리실록산 기반 결합체에서 경화 반응성 작용기는 실라놀 및/또는 알콕시실란이다. 여전히 더 바람직한 폴리실록산 기반 결합체에서, 경화 반응성 작용기는 실라놀이다.

[0218] 원하는 가교 밀도를 얻기 위해 가교제를 첨가하는 것이 필요할 수 있다. 경화 반응성 작용기가 실라놀인 경우, 바람직한 가교제는 하기에 나타낸 일반식으로 표시되는 유기규소 화합물, 이의 부분적인 가수분해-축합 생성물, 또는 이들 둘의 혼합물이다:



[0220] 식 중,

[0221] 각각의 R은 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자의 1가 탄화수소기, 폴리(알킬렌 옥시드)에 의해 치환된 C<sub>1-6</sub> 알킬 또는 구조 (O-(CR<sup>D</sup><sub>2</sub>)<sub>r'</sub>)<sub>r1'</sub> - (O-(CR<sup>D</sup><sub>2</sub>)<sub>s'</sub>)<sub>s1'</sub>-(Si (R<sup>PP</sup>)<sub>2</sub>-O)<sub>t'</sub>-Si(R<sup>PP</sup>)<sub>3</sub>의 폴리실록산으로부터 선택되고; 여기서 r', r1', s' 및 s1'은 0-10의 정수이며, 각각의 R<sup>D</sup>는 독립적으로 H 또는 C<sub>1-4</sub> 알킬로부터 선택되고, 각각의 R<sup>PP</sup>는 독립적으로 C<sub>1-10</sub> 알킬, C<sub>6-10</sub> 아릴, C<sub>7-10</sub> 알킬아릴로부터 선택되며, t'는 1 내지 50의 정수이고;

[0222] 각각의 K는 독립적으로 알콕시기와 같은 가수분해 가능한 기로부터 선택되며; d는 0, 1 또는 2이고, 더 바람직하게는 0 또는 1이다.

[0223] 이러한 유형의 바람직한 가교제는 테트라에톡시실란, 비닐트리스(메틸에틸옥시모)실란, 메틸트리스(메틸에틸옥시모)실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란 및 비닐트리소프로페녹시실란뿐만 아니라 이의 가수분해-축합 생성물을 포함한다.

[0224] 경화 반응성 작용기가 디 또는 트리알콕시인 경우, 일반적으로 별도의 가교제가 필요하지 않다.

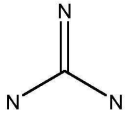
[0225] 가교제는 바람직하게는 코팅 조성물의 총 건조 중량의 0-10 중량%, 바람직하게는 2.0 내지 8.0 중량%의 양으로 존재한다. 바커(Wacker) 제조의 실리케이트 TES-40 WN 및 에보닉(Evonik) 제조의 다이나실란(Dynasylan) A와 같은 적합한 가교제가 상업적으로 구입 가능하다.

[0226] 이 성분은 결합체 시스템의 일부로 간주되지 않는다.

[0227] **축합 성분(B)**

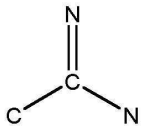
[0228] 경화 공정을 보조하기 위해, 본 발명의 코팅 조성물은 저분자량 아미딘 또는 아미노실란과 같은 저분자량 아민 화합물인 유기 촉매 성분(B)을 포함한다. 용어 저분자량은 그의 분자량이 1000 g/mol 미만, 예컨대 50 내지 500 g/mol, 바람직하게는 100 내지 400 g/mol임을 의미한다. 바람직한 실시양태에서, 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물은 구아니딘 또는 구아니딘 유도체가 아니다. 더 바람직한 실시양태에서, 본원에 개시된 파울링 방출 코팅 조성물은 임의의 구아니딘 기반 촉매가 없다.

[0229] 구아니딘 유도체는 하기 모티프를 포함하는 화합물이다:



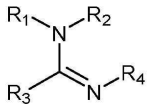
[0230]

[0231] 적합한 아미딘은 하기 모티프를 포함하는 화합물이다:



[0232]

[0233] 바람직하게는 아미딘은 하기 일반식으로 표시된다:



[0234]

[0235] 식 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>는 각기 독립적으로 수소, 1가 유기기, 1가 헤테로유기기, 및 이의 조합으로부터 선택되고;

[0236] R<sub>3</sub>는 1가 유기기, 1가 헤테로유기기, 및 이의 조합이며;

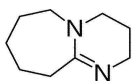
[0237] 및/또는 여기서 임의의 2개 이상의 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 임의로 함께 결합되어 고리 구조를 형성할 수 있다.

[0238] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>4</sub>는 바람직하게는 수소 또는 C<sub>1-6</sub> 알킬 또는 페닐기이다.

[0239] R<sub>3</sub>은 C<sub>1-6</sub> 알킬 또는 페닐기이다.

[0240] 더욱더 바람직하게는 R<sub>2</sub>+R<sub>4</sub>는 함께 고리를 형성하고/하거나 R<sub>1</sub>+R<sub>3</sub>은 함께 고리를 형성한다. 이러한 고리는 바람직하게는 지방족 5-7원 고리이다.

[0241] 바람직한 옵션은 시클릭 아미딘, 바람직하게는 1,8-디아자비시클로-5.4.0-7-운데센(DBU)과 같은 비시클릭 아미딘을 포함한다. DBU의 화학 구조는 하기로 표시된다:



[0242]

[0243] 촉매는 또한 트리에틸아민, 시클릭 아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 1,4-에틸렌피페라진 및 펜타메틸디에틸렌트리아민과 같은 저분자량 유기 아민 화합물일 수 있다.

[0244] 그러나 바람직한 아민은 3-아미노프로필트리에톡시실란 또는 3-아미노프로필트리메톡시실란과 같은 아미노알킬 트리아민과 같은 아미노실란이거나, 또는 비스(알킬트리아민)아민은 바람직하게는 비스(3-프로필트리메톡시실릴)아민 또는 비스(3-프로필트리에톡시실릴)아민을 포함한다. 또 다른 옵션은 N,N-디부틸아미노메틸-트리에톡시실란이다.

[0245] 적합한 아미노실란은 하기 일반식 (I) 또는 (II)이다

[0246] (I) Y-R<sub>(4-z)</sub>SiX<sub>z</sub>

[0247] 식 중, z은 1 내지 3의 정수이다,

- [0248] (II)  $Y-R_{(3-y)}R^1SiX_y$
- [0249] 식 중,  $y$ 는 1 내지 2의 정수이고,
- [0250] 각각의  $R$ 은 에테르 또는 아미노 링커를 임의로 함유하는 1 내지 12개의  $C$ 를 갖는 히드로카르빌기이며,
- [0251]  $R^1$ 은 1 내지 12개의  $C$  원자를 갖는 히드로카르빌기이고;
- [0252] 각각의  $X$ 는 독립적으로 알콕시기를 나타낸다.
- [0253]  $Y$ 는  $R$ 에 결합된 아미노이다.
- [0254]  $Y$ 기는 사슬  $R$ 의 임의의 부분에 결합할 수 있다.
- [0255] 아미노기는 바람직하게는  $N$ -디- $C_{1-6}$ -알킬 또는  $NH_2$ 이다.
- [0256]  $X$ 가  $C_{1-6}$  알콕시기, 특히 메톡시 또는 에톡시기인 경우가 특히 바람직하다. 또한 2 또는 3개의 알콕시기가 있는 경우가 특히 바람직하다. 따라서,  $z$ 은 이상적으로 2 또는 3, 특히 3이다.
- [0257] 아래 첨자  $y$ 는 바람직하게는 2이다.
- [0258]  $R^1$ 은 바람직하게는  $C_{1-4}$  알킬 예컨대 메틸이다.
- [0259]  $R$ 은 최대 12개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌기이다. 히드로카르빌은  $C$  및  $H$  원자 만을 포함하는 기를 의미한다. 알킬렌 사슬 또는 알킬렌 사슬과 페닐 또는 시클로헥실 고리와 같은 고리의 조합을 포함할 수 있다. 용어 "에테르 또는 아미노 링커를 임의로 함유하는"은 탄소 사슬이 사슬 내에서  $-O-$  또는  $-NH-$ 기에 의해 중단될 수 있음을 의미한다.
- [0260]  $R$ 은 바람직하게는 2 내의 8개의  $C$  원자를 갖는 비치환된(명백히  $Y$  제외), 비분지형 알킬 사슬이다.
- [0261] 바람직한 실란 일반식은 따라서 하기 구조 (III)이다
- [0262] (III)  $Y'-R'(4-z')SiX'_z$
- [0263] 식 중,  $z'$ 는 2 내지 3의 정수이고,
- [0264]  $R'$ 는 에테르 또는 아미노 링커를 임의로 함유하는 2 내의 8개의  $C$  원자를 갖는 비치환된, 비분지형 알킬 사슬이며,
- [0265]  $Y'$ 는  $R'$ 기에 결합된 아미노 작용기이고,
- [0266]  $X'$ 는 알콕시기를 나타낸다.
- [0267] 이러한 실란의 예는 라인펠덴 소재의 데구사(Degussa)에서 제조되고 다이나실란( $R$ )D의 상표명으로 시판되는 제품, 모멘티브(Momentive)에서 제조된 실퀘스트(Silquest)( $R$ ) 실란, 및 마커에서 제조된 제노실(GENOSIL)( $R$ ) 실란의 많은 대표 제품이다.
- [0268] 바람직한 아미노실란은 아미노프로필트리메톡시실란(다이나실란 AMMO; 실퀘스트 A-1 110), 아미노프로필트리에톡시실란(다이나실란 AMEO) 또는  $N$ -(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란(다이나실란 DAMO, 실퀘스트 A-1 120),  $N$ -(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 트리아미노 작용성 트리메톡시실란(실퀘스트 A-1130), 비스(감마- 트리메톡시실릴프로필)아민(실퀘스트 A-1 170),  $N$ -에틸-감마-아미노이소부틸트리메톡시 실란(실퀘스트 A-링크 15),  $N$ -페닐-감마-아미노프로필트리메톡시실란(실퀘스트 Y-9669), 4-아미노-3,3-디메틸부틸트리메톡시실란(실퀘스트 Y-1 1637), ( $N$ -시클로헥실아미노메틸)트리에톡시실란(제노실 XL 926), ( $N$ -페닐아미노메틸)트리메톡시실란(제노실 XL 973), 및 이의 혼합물을 포함한다.
- [0269] 관심있는 기타 특정 실란은 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란,  $N$ -(아미노에틸)-아미노프로필트리메톡시실란  $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ , 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필메틸디메톡시실란( $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ )을 포함한다.
- [0270] 코팅 조성물에 존재하는 성분 (B)의 양은 코팅 조성물(건조 중량)의 0.05 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내

지 4.0 중량%, 예컨대 0.25 내지 4.0 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 3.0 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0271]

이 성분은 결합제 시스템의 일부로 간주되지 않는다.

[0272]

**금속 촉매**

[0273]

경화 공정을 보조하고, 견고성을 증가시키며 적절한 포트 라이프를 보장하기 위해, 본 발명의 코팅 조성물은 바람직하게는 금속 촉매를 포함한다. 사용될 수 있는 촉매의 대표적인 예는 Zn, Li, K, Bi, Fe, Ce 또는 Zr 함유 촉매, 예컨대 이의 염 및 유기금속 착물을 포함한다. 염은 바람직하게는 장쇄 카르복실산의 염 및/또는 킬레이트 또는 유기금속 염이다.

[0274]

금속 촉매는 바람직하게는 비스무트(III), 철(II), 철(III), 아연(II), 지르코늄(IV), 세륨(III), 칼륨 또는 리튬 화합물이며, 비스무트(III) 및 리튬이 특히 바람직하다. 아연 함유 촉매가 또한 특히 바람직하다.

[0275]

음이온성 유기 라디칼의 예는 메톡시드, 에톡시드, n-프로폭시드, 이소프로폭시드, n-부톡시드, 이소부톡시드, sec-부톡시드, tert-부톡시드, 트리에탄올아미네이트, 및 2-에틸헥실옥시드 라디칼; 카르복실레이트 라디칼 예컨대 아세테이트, 포르메이트, n-옥토에이트, 2-에틸헥사노에이트, 2,4,4-트리메틸펜타노에이트, 2,2,4-트리메틸펜타노에이트, 6-메틸헥타노에이트, 올레에이트, 리시놀리에이트, 팔미테이트, 헥소에이트, 헥사데카네이트, 2-에틸헥사노에이트, 벤조에이트, 1,4-디벤조에이트, 스테아레이트, 아크릴레이트, 라우레이트, 메타크릴레이트, 2-카르복시에틸아크릴레이트, 옥살레이트, 10-운데실레네이트, 도데카노에이트, 시트레이트, 3-옥소펜타노에이트, 3-옥소부타노에이트, 및 네오데카노에이트 라디칼; 아마이드 라디칼 예컨대 디메틸아מיד, 디에틸아מיד, 에틸메틸아מיד, 및 디프로필아מיד 라디칼; 락테이트 라디칼; 트리알킬실록시 라디칼, 더 특히 트리메틸실록시 및 트리에틸실록시 라디칼, 및 또한 카르보네이트 라디칼(O-CO-OR') 및 카르바메이트 라디칼(O-CO-NR'2)을 포함하고, 여기서 R'는 동일하거나 상이할 수 있으며 1가 또는 2가, 임의로 치환된 탄화수소 라디칼이고, 추가로, 수소, 트리메톡시실릴프로필, 트리에톡시실릴프로필, 디메톡시메틸실릴프로필, 디에톡시메틸실릴프로필, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]-2-아미노에틸, N-[3-(트리에톡시실릴)프로필]-2-아미노에틸, N-[3-(디메톡시메틸실릴)프로필]-2-아미노에틸 또는 N-[3-(디에톡시메틸실릴)프로필]-2-아미노에틸 라디칼일 수 있다.

[0276]

금속염 화합물의 예는 2-에틸헥산산 비스무트(III), 네오데카노산 비스무트(III), 아세트산 비스무트(III), 옥탄산 비스무트(III), 아세트산 철(II), 철(III) tert-부톡시드, 시트르산 철(III), 락트산 철(II), 옥살산 철(II), 옥살산 철(III), 2-에틸헥산산 철(III), 아세트산 아연(II), 포르산 아연(II), 벤조산 아연(II), 2-에틸헥산산 아연(II), n-옥토산 아연(II), 스테아르산 아연(II), 아연(II) 에톡시드, 아크릴산 아연(II), 메타크릴산 아연(II), 나프텐산 아연(II), 옥살산 아연(II), 10-운데실렌산 아연(II), 3-옥소펜탄산 아연(II), 3-옥소부탄산 아연(II), 아세트산 지르코늄(IV), 2-에틸헥산산 지르코늄(IV), 락트산 지르코늄(IV), 지르코늄(IV) n-부톡시드, 지르코늄(IV) tert-부톡시드, 지르코늄(IV) 이소프로폭시드, 지르코늄(IV) n-프로폭시드, 2-카르복시에틸아크릴산 지르코늄(IV), 지르코늄(IV) 테트라키스(디에틸아מיד), 지르코늄(IV) 테트라키스(에틸메틸아מיד), 지르코늄(IV) 비스(디에틸시트레이트)-디-n-프로폭시드이다. 네오데칸산 세륨의 사용도 또한 예상된다.

[0277]

금속 킬레이트 화합물의 예는 비스무트(III) 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트, 비스무트(III) 아세틸아세토네이트, 철(II) 아세틸아세토네이트, 철(III) 아세틸아세토네이트, 철(III) 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트, 철(II) 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트, 아연(II) 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 아연(II) 1,3-디페닐-1,3-프로판디오네이트, 아연(II) 1-페닐-5-메틸-1,3-헥산디오네이트, 아연(II) 1,3-시클로헥산디오네이트, 아연(II) 2-아세틸시클로헥사노네이트, 아연(II) 2-아세틸-1,3-시클로헥산디오네이트, 아연(II) 에틸살리실레이트, 아연(II) 디에틸말로네이트, 아연(II) 에틸아세토아세테이트, 아연(II) 벤질살리실레이트, 아연(II) 아세틸아세토네이트, 및 아연(II) 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트, 주석(II) 아세틸아세토네이트, 지르코늄(IV) 아세틸아세토네이트, 지르코늄(IV) 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트, 지르코늄(IV) 트리플루오로아세틸아세토네이트, 및 지르코늄(IV) 헥사플루오로아세틸아세토네이트이다.

[0278]

적합한 리튬 촉매의 예는 2-에틸헥산산 리튬 및 네오데칸산 리튬이다. 상업적으로 구입 가능한 리튬 촉매의 예는 보처스 사스(Borchers sas)에서 제조된 보처스 데카 리튬 2(Borchers Deca Lithium 2)를 포함한다.

[0279]

적합한 칼륨 촉매의 예는 2-에틸헥산산 칼륨 및 네오데칸산 칼륨이다. 상업적으로 구입 가능한 칼륨 촉매의 예는 보처스 사스에서 제조된 15% 칼륨 Hex-Cem® EU 및 TIB 케미칼즈에서 제조된 TIB KAT K30을 포함한다.

[0280]

적합한 아연 촉매의 예는 2-에틸헥산산 아연, 나프텐산 아연 및 스테아르산 아연이다. 상업적으로 구입 가능한 아연 촉매의 예는 킹 인더스트리즈 제조의 K-KAT XK-672, K-KAT XK-661 및 K-KAT670 및 보처스 제조의 보치

(Borchi) Kat 22를 포함한다.

- [0281] 적합한 비스무트 촉매의 예는 유기비스무트 화합물 예컨대 2-에틸헥산산 비스무트, 옥탄산 비스무트 및 네오데칸산 비스무트이다. 판매용 유기비스무트 촉매의 예는 보처스 제조의 보치 Kat 24 및 보치 Kat 315, 킹 인더스트리즈 제조의 K-KAT XK-651, 레악시스(Reaxis) 제조의 레악시스 C739E50 및 TIB 케미칼즈 제조의 TIB KAT 716이다.
- [0282] 기타 적합한 촉매는 철 촉매, 예컨대 스테아르산 철 및 2-에틸헥산산 철, 및 지르코늄 촉매, 예컨대 나프텐산 지르코늄, 테트라부틸 지르코네이트, 테트라키스(2-에틸헥실)지르코네이트, 트리에탄올아민 지르코네이트, 테트라(이소프로페닐옥시)-지르코네이트, 지르코늄 테트라부타놀레이트, 지르코늄 테트라프로판올레이트 및 지르코늄 테트라이소프로판올레이트이다. 추가의 적합한 촉매는 지르코네이트 에스테르이다.
- [0283] 하나의 바람직한 실시양태에서 금속 첨가제는 비스무트 및/또는 리튬 촉매이다.
- [0284] 바람직하게는 금속 촉매는 코팅 조성물의 총 건조 중량을 기준으로 0.1 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 4.0 중량%의 양으로 본 발명의 코팅 조성물에 존재한다.
- [0285] 이 성분은 결합제 시스템의 일부로 간주되지 않는다.
- [0286] **항파울링제(Antifouling agent)**
- [0287] 본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물은 항파울링제를 포함할 수 있다.
- [0288] 용어 항파울링제, 생물학적 활성 화합물, 방오물질(antifoulant), 살생물제, 독성물은 산업계에서 표면의 해양 파울링을 방지하는 역할을 하는 공지의 화합물을 기술하는 데 사용된다. 존재한다면, 항파울링제는 무기성, 유기금속성 또는 유기성일 수 있다. 바람직하게는, 존재한다면 항파울링제는 유기금속성 항파울링제이다. 적합한 항파울링제는 상업적으로 구입 가능하다.
- [0289] 무기성 항파울링제의 예는 구리 및 구리 화합물 예컨대 구리 산화물, 예컨대 산화제1구리 및 산화제2구리; 구리 합금, 예컨대 구리-니켈 합금; 구리염, 예컨대 티오시안산 구리 및 황화구리를 포함한다.
- [0290] 유기금속성 항파울링제의 예는 아연 피리티온; 유기구리 화합물, 예컨대 구리 피리티온, 아세트산구리, 구리 디(에틸 4,4,4-트리플루오로 아세토아세테이트), 나프텐산 구리, 옥신 구리, 노닐페놀설포산 구리, 구리 비스(에틸렌디아민)비스(도데실벤젠설포네이트) 및 구리 비스(펜타클로로페놀레이트); 디티오카르바메이트 화합물 예컨대 아연 비스(디메틸디티오카르바메이트)[ziram], 아연 에틸렌비스(디티오카르바메이트)[zineb], 망간 에틸렌비스(디티오카르바메이트)[maneb] 및 아염염과 착물화된 망간 에틸렌 비스(디티오카르바메이트)[mancozeb]를 포함한다.
- [0291] 유기성 항파울링제의 예는 헤테로시클릭 화합물, 예컨대 2-(tert-부틸아미노)-4-(시클로프로필아미노)-6-(메틸티오)-1,3,5-트리아진[cybutryne], 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온[DCOIT], 캡슐화된 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온[DCOIT], 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온, 2-(티오시아네이토메틸티오)-1,3-벤조티아졸[benthiazole] 및 2,3,5,6-테트라클로로-4-(메틸설포닐)피리딘; 우레아 유도체, 예컨대 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아[diuron]; 카복실산, 설포산 및 설펜산의 아마이드 및 이미드, 예컨대 N-(디클로로플루오로메틸티오)프탈이미드, N-디클로로플루오로메틸티오-N',N'-디메틸-N-페닐설파미드[dichlofluanid], N-디클로로플루오로메틸티오-N',N'-디메틸-N-p-톨릴설파미드[tolyfluanid] 및 N-(2,4,6-트리클로로페닐)말레이미드; 기타 유기 화합물, 예컨대 피리딘 트리페닐보란[TPBP], 아민 트리페닐보란, 3-요오도-2-프로피닐 N-부틸카르바메이트[iodo carb], 2,4,5,6-테트라클로로이소프탈로니트릴, p-((디오오도메틸)설포닐)톨루엔 및 4-브로모-2-(4-클로로페닐)-5-(트리플루오로메틸)-1H-피롤-3-카르보니트릴[tra lopyril] 및 4차 암모늄 염을 포함한다.
- [0292] 항파울링제의 기타 예는 테트라알킬포스포늄 할로겐화물, 구아니딘 유도체, 이미다졸 함유 화합물, 예컨대 4-[1-(2,3-디메틸페닐)에틸]-1H-이미다졸[mede tomidine] 및 이의 유도체, 아베르맥틴 및 이의 유도체를 포함하는 매크로시클릭 락톤 예컨대 이베르맥틴, 스피노신 및 이의 유도체 예컨대 스피노사드, 캡사이신 및 이의 유도체 예컨대 페닐 캡사이신, 및 효소, 예컨대 옥시다아제, 단백질 분해성, 헤미셀룰로오스분해성, 셀룰로오스분해성, 지방분해성 및 아밀로오스분해성 활성 효소를 포함한다.
- [0293] 바람직한 항파울링제는 아연 피리티온, 구리 피리티온, 아연 에틸렌비스(디티오카르바메이트)[zineb], 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온[DCOIT] 및 캡슐화된 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온[DCOIT]이다. 특히 바람직한 항파울링제는 아연 피리티온 및 구리 피리티온, 특히 구리 피리티온이다.

- [0294] 존재한다면, 살생물제는 총 코팅 조성물의 건조 중량으로 1-20%, 바람직하게는 총 코팅 조성물의 건조 중량으로 1-15%, 2-15% 또는 3-12%를 형성할 수 있다.
- [0295] 이 성분은 결합제 시스템의 일부로 간주되지 않는다.
- [0296] **첨가제 오일**
- [0297] 본 발명의 코팅 조성물은 임의로 첨가제 오일을 포함한다. 바람직하게는 본 발명의 코팅 조성물은 코팅 조성물의 건조 중량을 기준으로 0-30 중량% 및 더 바람직하게는 0.1-20 중량%의 첨가제 오일을 포함한다. 본원에 기술된 친수성 개질된 폴리실록산은 '첨가제 오일'로 간주되지 않는다. 따라서 첨가제 오일은 본원에 기술된 친수성 개질된 폴리실록산과 상이한 오일이다.
- [0298] 적합한 비반응성 첨가제 오일은 실리콘 오일, 예컨대 메틸페닐 실리콘 오일, 석유 오일, 폴리올레핀 오일, 폴리방향족 오일, 플루오로 수지 예컨대 폴리테트라-플루오로에틸렌 또는 유체 플루오르화 알킬 또는 알콕시 함유 중합체, 또는 라놀린 및 라놀린 유도체 및 WO 2013024106 A1에 개시된 바와 같은 기타 스테롤(들) 및/또는 스테롤 유도체(들) 또는 이의 조합이다. 바람직한 비반응성 첨가제 오일은 메틸페닐 실리콘 오일이다.
- [0299] 본 발명의 코팅 조성물에 임의로 존재하는 추가의 첨가제 오일은 WO 2014131695에 기술된 바와 같은 플루오르화 양친매성 중합체/올리고머이다.
- [0300] 적합한 첨가제 오일은 또한 WO 2019101912 A1 및 WO 2019101920 A1에 기술된 바와 같은 폴리실록산 측쇄 및 폴리에테르 또는 질소 함유 친수성 기를 갖는 메타크릴레이트 공중합체를 기재로 할 수 있다.
- [0301] 이 성분은 결합제 시스템의 일부로 간주되지 않는다.
- [0302] **안료**
- [0303] 본 발명의 코팅 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 안료를 포함한다. 안료는 무기 안료, 유기 안료 또는 이의 혼합물일 수 있다. 무기 안료가 바람직하다. 안료는 표면 처리될 수 있다.
- [0304] 안료의 대표적인 예는 흑색 산화철, 적색 산화철, 황색 산화철, 이산화 티타늄, 산화 아연, 카본 블랙, 흑연, 적색 몰리브데이트, 황색 몰리브데이트, 황화 아연, 산화안티몬, 나트륨 알루미늄 실포실리케이트, 퀴나크리돈, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 인단트론 블루, 코발트 알루미늄 산화물, 카르바졸디옥사진, 이소인돌린 오렌지, 비스-아세토아세토-톨리디올, 벤즈이미다졸론, 퀴나프탈론 옐로우, 이소인돌린 옐로우, 테트라클로로이소인돌린, 및 퀴노프탈론 옐로우, 금속성 플레이크 물질(예컨대, 알루미늄 플레이크)를 포함한다. 바람직한 안료는 흑색 산화철, 적색 산화철, 황색 산화철, 프탈로시아닌 블루 및 이산화 티타늄이다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 이산화티타늄은 실리콘 화합물, 지르코늄 화합물 또는 아연 화합물로 표면 처리된다.
- [0305] 본 발명의 코팅 조성물에 존재하는 안료의 양은 코팅 조성물의 총 건조 중량을 기준으로 바람직하게는 0 내지 25 중량% 및 더 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%이다.
- [0306] 이 성분은 결합제 시스템의 일부로 간주되지 않는다.
- [0307] **용매**
- [0308] 본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물은 바람직하게는 용매를 포함한다. 본 발명의 조성물에 사용하기 위한 적합한 용매는 상업적으로 구입 가능하다.
- [0309] 적합한 유기 용매 및 희석제의 예는 자일렌, 톨루엔, 메시틸렌과 같은 방향족 탄화수소; 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 아밀 케톤, 메틸 이소아밀 케톤, 시클로펜타논, 시클로 헥사논과 같은 케톤; 부틸 아세테이트, tert-부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 이소아밀 아세테이트, 에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트와 같은 에스테르; 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디부틸 에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란과 같은 에테르; n-부탄올, 이소부탄올, 벤질 알코올과 같은 알코올; 부톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올과 같은 에테르 알코올; 화이트 스피릿(white spirit)와 같은 지방족 탄화수소; 및 임의로 2 이상의 용매 및 희석제의 혼합물이다.
- [0310] 본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물에 존재하는 용매의 양은 바람직하게는 가능한 한 낮는데, 이것이 VOC 함량을 최소화하기 때문이다. 바람직하게는 용매는 본 발명의 조성물에 조성물의 총 중량을 기준으로 0-35 중량% 및 더 바람직하게는 1-30 중량%의 양으로 존재한다. 당업자는 존재하는 다른 성분에 따라 용매 함량이 달라질 수 있음을 이해할 것이다.

- [0311] 이 성분은 결합제 시스템의 일부로 간주되지 않는다.
- [0312] **충전제**
- [0313] 본 발명의 코팅 조성물은 임의로 충전제를 포함한다. 본 발명에 따른 코팅 조성물에 사용될 수 있는 충전제의 예는 산화아연, 황산바륨, 황산칼슘, 탄산칼슘, 흡드 실리카, 벤토나이트 및 기타 점토를 포함하는 실리카 또는 실리케이트(예컨대, 활석, 장석, 자토(china clay) 및 하석 섬장암(nepheline syenite)), 및 일반적으로 축합 분지형 폴리실록산인 고체 실리콘 수지이다. 흡드 실리카와 같은 일부 충전제는 코팅 조성물을 증점(thickening)시키는 효과를 가질 수 있다.
- [0314] 바람직한 충전제는 흡드 실리카 충전제이다. 흡드 실리카 충전제는 처리되지 않은 표면 또는 소수성으로 개질된 표면을 가질 수 있다. 바람직하게는 흡드 실리카 충전제는 소수성으로 개질된 표면을 갖는다. 상업적으로 구입 가능한 흡드 실리카 충전제의 예는 캐보트(Cabot) 제조의 TS-610, TS-530, EH-5, H-5, 및 M-5 및 에보닉 제조의 에어로실(Aerosil)® R972, 에어로실® R974, 에어로실® R976, 에어로실® R104, 에어로실® R202, 에어로실® R208, 에어로실® R805, 에어로실® R812, 에어로실® 816, 에어로실® R7200, 에어로실® R8200, 에어로실® R9200, 에어로실® R711이다.
- [0315] 본 발명의 코팅 조성물에 존재하는 충전제의 양은 코팅 조성물의 총 건조 중량을 기준으로 바람직하게는 0 내지 25 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 더욱더 바람직하게는 0.15 내지 5 중량%이다.
- [0316] 이 성분은 결합제 시스템의 일부로 간주되지 않는다.
- [0317] **첨가제**
- [0318] 본 발명의 코팅 조성물은 임의로 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 본 발명의 코팅 조성물에 존재할 수 있는 첨가제의 예는 보강제, 요변제(thixotropic agent), 증점제, 침강 방지제(anti-settling agents), 탈수제, 분산제, 습윤제, 계면활성제, 결합제, 가소제 및 염료를 포함한다.
- [0319] 요변제, 증점제 및 침강 방지제의 예는 실리카, 예컨대 흡드 실리카, 유기 개질 점토, 아미드 왁스, 폴리아미드 왁스, 아미드 유도체, 폴리에틸렌 왁스, 산화 폴리에틸렌 왁스, 수소화 피마자유 왁스 및 이의 혼합물이다. 바람직하게는 요변제, 증점제 및 침강 방지제는 각기 조성물의 총 건조 중량을 기준으로 0-10 중량%, 더 바람직하게는 0.1-6 중량%, 더욱더 바람직하게는 0.1-2.0 중량%의 양으로 본 발명의 조성물에 존재한다.
- [0320] 파울링 방출 코팅 조성물에 사용될 수 있는 탈수제 및 건조제는 유기 및 무기 화합물을 포함한다. 탈수제는 물을 흡수하거나 결정수로서 물에 결합하는 흡습성 물질일 수 있으며, 이는 종종 건조제로도 지칭된다. 건조제의 예는 황산칼슘 반수화물, 무수 황산칼슘, 무수 황산마그네슘, 무수 황산나트륨, 무수 황산아연, 분자체 및 제올라이트를 포함한다. 탈수제는 물과 화학적으로 반응하는 화합물일 수 있다. 물과 반응하는 탈수제의 예는 오르토에스테르, 예컨대 트리메틸 오르토포르메이트, 트리에틸 오르토포르메이트, 트리프로필 오르토포르메이트, 트리소프로필 오르토포르메이트, 트리부틸 오르토포르메이트, 트리메틸 오르토포아세테이트, 트리에틸 오르토포아세테이트, 트리부틸 오르토포아세테이트 및 트리에틸 오르토포피오네이트; 케탈; 아세탈; 엔올에테르; 오르토포레이트 예컨대 트리메틸 보레이트, 트리에틸 보레이트, 트리프로필 보레이트, 트리소프로필 보레이트, 트리부틸 보레이트 및 트리-tert-부틸 보레이트; 유기실란, 예컨대 트리메톡시메틸 실란, 비닐트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 테트라에톡시실란 및 에틸 폴리실리케이트를 포함한다.
- [0321] 바람직하게는, 탈수제는 조성물의 총 건조 중량을 기준으로 0-5 중량%, 더 바람직하게는 0.5-2.5 중량%, 더욱더 바람직하게는 1.0-2.0 중량%의 양으로 본 발명의 조성물에 존재한다.
- [0322] 따라서, 바람직한 실시양태에서 본 발명은, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물로서,
- [0323] (a) 중량 평균 Mw가 50,000 g/mol 이하 또는 점도가 2,800 mPas 이하인 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A 30 중량% 이상;
- [0324] (b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%
- [0325] 를 건조 중량 기준으로 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물을 제공한다.
- [0326] 따라서, 바람직한 실시양태에서 본 발명은, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물로서,
- [0327] (a) 중량 평균 Mw가 50,000 g/mol 이하 또는 점도가 2,800 mPas 이하인 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A 20 중량% 이상;

- [0328] (b) 중량 평균 Mw를 갖고 중량 평균 Mw가 55,000 g/mol 이상 또는 점도가 3500 mPas 이상인 경화성 폴리실록산 기반 결합제 B 20 중량% 이상;
- [0329] (c) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%
- [0330] 를 건조 중량 기준으로 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물을 제공한다.
- [0331] 따라서, 바람직한 실시양태에서 본 발명은, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물로서,
- [0332] (a) 적어도 2개의 상이한 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A 및 B를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A의 중량 평균 Mw가 50,000 g/mol 이하이고 결합제 B의 중량 평균 Mw가 55,000 g/mol 이상이며, 상기 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템 적어도 40 중량%; 또는
- [0333] 적어도 2개의 상이한 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A 및 B를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A의 점도가 2,800 mPas 이하이며 결합제 B의 점도가 3500 mPas 이상이고, 상기 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템 적어도 40 중량%; 또는
- [0334] 50,000 g/mol 이하의 중량 평균 Mw를 갖는 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 60 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템 적어도 40 중량%; 또는
- [0335] 2,800 mPas 미만의 점도를 갖는 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 60 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템 적어도 40 중량%;
- [0336] (b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%
- [0337] 를 건조 중량 기준으로 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물을 제공한다.
- [0338] 따라서, 바람직한 실시양태에서 본 발명은, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물로서,
- [0339] (a) 적어도 2개의 상이한 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A 및 B를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A의 중량 평균 Mw가 50,000 g/mol 이하이고 결합제 B의 중량 평균 Mw가 55,000 g/mol 이상이며, 상기 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템 적어도 40 중량%; 또는
- [0340] 적어도 2개의 상이한 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A 및 B를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A의 점도가 2,800 mPas 이하이고 결합제 B의 점도가 3,500 mPas 이상이며, 상기 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 27 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템 적어도 40 중량%; 또는
- [0341] 5,000 g/mol 이하의 Mw를 갖는 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제 A를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 60 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템 적어도 40 중량%; 또는
- [0342] 2,800 mPas 이하의 점도를 갖는 적어도 하나의 경화성 폴리실록산 기반 결합제를 포함하는 폴리실록산 기반 결합제 시스템으로서, 여기서 결합제 A가 총 폴리실록산 기반 결합제 시스템의 적어도 60 중량%를 구성하는 것인 폴리실록산 기반 결합제 시스템 적어도 40 중량%;
- [0343] (b) 적어도 하나의 저분자량 아미딘 또는 저분자량 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%;
- [0344] (c) Zn, Li, K, Fe, Bi 또는 Zr의 염 또는 유기 금속 화합물인 적어도 하나의 금속 촉매 0.0 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5.0 중량%;
- [0345] (d) 친수성 개질된 폴리실록산 0 내지 30 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 30 중량%; 및
- [0346] (e) 가교제 0 내지 8.0 중량%, 바람직하게는 2.0 내지 8.0 중량%
- [0347] 를 건조 중량 기준으로 포함하는, 주석 화합물이 없는 파울링 방출 코팅 조성물을 제공한다.

- [0348] **조성물 및 도료**
- [0349] 본 발명은 또한 조성물에 존재하는 성분들이 혼합되는 것인 상기 기술된 바의 파울링 방출 코팅 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 임의의 종래의 제조 방법이 사용될 수 있다.
- [0350] 본원에 기술된 바의 조성물은 예컨대 분무 도장(spray painting)에서 사용하기에 적합한 농도로 제조될 수 있다. 이러한 경우, 조성물은 자체가 도료이다. 대안적으로, 조성물은 도료의 제조를 위한 농축물일 수 있다. 이러한 경우, 추가의 용매 및 임의로 다른 성분들이 본원에 기술된 조성물에 첨가되어 도료를 형성한다. 바람직한 용매는 조성물과 관련하여 상기에서 기술된 바와 같다.
- [0351] 혼합 후에, 그리고 임의로 용매의 첨가 후에, 파울링 방출 코팅 조성물 또는 도료는 바람직하게는 용기 내로 충전된다. 적합한 용기는 캔, 드럼 및 탱크를 포함한다.
- [0352] 파울링 방출 코팅 조성물은 1팩, 2팩 또는 3팩으로서 공급될 수 있다. 바람직하게는 조성물은 2팩 또는 3팩으로 공급된다.
- [0353] 2팩으로 공급될 때, 제1 용기는 바람직하게는 폴리실록산 기반 결합제(들)을 포함하고 제2 용기는 바람직하게는 임의의 경화제 및 촉매 성분(B)을 포함한다. 용기 내용물의 혼합에 대한 지침서가 임의로 제공될 수 있다. 임의의 친수성 개질된 폴리실록산은 바람직하게는 제1 용기의 일부이다. 임의의 촉매는 바람직하게는 제2 용기의 일부이다.
- [0354] 특정 실시양태에서, 본 발명은 본원에서 정의된 바의 파울링 방출 조성물을 제조하기 위한 키트를 제공한다.
- [0355] 본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물 및 도료는 바람직하게는 50-99 중량%, 더 바람직하게는 60-99 중량%, 더욱 더 바람직하게는 65-99 중량%의 고체 함량을 갖는다.
- [0356] 바람직하게는 본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물 및 도료는 50 내지 400 g/L, 바람직하게는 50 내지 350 g/L, 예컨대 50 내지 300 g/L의 휘발성 유기 화합물(VOC)의 함량을 갖는다. VOC 함량은 계산(ASIM D5201-05A) 또는 측정(US EPA 방법 24 또는 ISO 11890-1)될 수 있다.
- [0357] 본 발명의 코팅 조성물은 폴리실록산 기재 파울링 방출 코팅용으로 설계된 임의의 전처리된 코팅층에 도포될 수 있다. 이러한 코팅층의 예는 기판과 최종 폴리실록산 기재 파울링 방출 층 사이의 접착을 보장하도록 설계된 에폭시 부식방지 층 및 실리콘 함유 타이 층(tie-layer)이다. 이러한 타이 층의 한 예가 WO 2013/107827에 기술되어 있다. 임의로, 타이 층은 항파울링제를 함유할 수 있다.
- [0358] 바람직하게는 타이 층은 상단부 층과 상이한 색상을 갖는다. 이를 통해 더 용이하게 손상을 확인하고 올바른 막 두께가 도포되었음을 알 수 있다. 바람직하게는 타이 층은 분홍색, 황색 또는 회색이고, 가장 바람직하게는 타이 층은 분홍색이다.
- [0359] 또한, 본 발명에 따른 코팅 조성물을 에이징된 항파울링 코팅층 또는 파울링 방출층을 함유하는 기판에 도포하는 것도 가능하다. 본 발명에 따른 코팅 조성물이 이러한 에이징된 층에 도포되기 전에, 이러한 오래된 층은 임의의 파울링을 제거하기 위해 고압의 물 세척에 의해 세정된다.
- [0360] 본 발명에 따른 코팅 조성물은 1층 또는 2 이상의 층으로 도포될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 코팅 조성물은 1 층으로 도포된다.
- [0361] 본 발명의 코팅 조성물의 각 코팅층의 건조 막 두께는 바람직하게는 50-500 μm, 더 바람직하게는 100-400 μm, 가장 바람직하게는 150-300 μm이다.
- [0362] 본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물은 전형적으로 20-90%, 바람직하게는 30-85%, 더 바람직하게는 40-85%의 습도에서 경화될 것이다.
- [0363] 본 발명의 파울링 방출 코팅 조성물 및 도료는 해양 파울링의 대상이 되는 임의의 물품 표면의 전체 또는 일부에 도포될 수 있다. 표면은 영구적으로 또는 간헐적으로 수중에 있을 수 있다(예컨대, 조수 이동, 다른 화물 적재 또는 팽윤을 통해). 물품 표면은 전형적으로 선박의 선체 또는 오일 플랫폼 또는 부표와 같은 고정된 해양 물체의 표면일 것이다. 코팅 조성물 및 도료의 도포는 임의의 편리한 수단, 예컨대 도장(painting)을 통해(예컨대, 브러시 또는 롤러로) 또는 더 바람직하게는 코팅을 물품에 분무함으로써 달성될 수 있다. 전형적으로 표면은 코팅을 허용하기 위해 해수로부터 분리될 필요가 있을 것이다. 코팅의 도포는 종래에 당 업계에 공지된 바와 같이 달성될 수 있다. 코팅을 도포한 후, 바람직하게는 건조 및/또는 경화된다.

[0364] **적용예**

[0365] 본 발명의 파울링 방출 코팅은 전형적으로 해양 기관의 표면, 바람직하게는 사용시에 침수되는 해양 구조물의 일부에 도포된다. 전형적인 해양 기관은 선박(이것으로 제한되는 것은 아니지만 보트, 배, 요트, 모터보트, 모터 런치(motor launch), 원양 정기선(ocean liner), 예인선, 유조선, 컨테이너선(container ship) 및 기타 화물선, 잠수함, 및 모든 유형의 해군 선박 포함), 파이프, 해안 및 연안 기계류, 모든 유형의 구조물 및 물체, 예컨대 잔교(pier), 말뚝, 교량 하부구조물, 수력 설비 및 구조물, 수중 유정 구조물, 그물 및 기타 양식 시설, 및 부표 등을 포함한다. 기관의 표면은 "고유익" 표면(예컨대, 강철 표면)일 수 있다.

[0366] **실시에**

[0367] **결정 방법**

[0368] 결합제 점도의 결정

[0369] 결합제의 점도는 12 rpm에서 LV-2 또는 LV-4 스펨들을 갖춘 브룩필드 DV-I 프라임 디지털 점도계(Brookfield DV-I Prime digital viscometer)를 사용하여 ASTM D2196 시험 방법 A에 따라 결정하였다. 결합제는 측정 전에 23.0°C ± 0.5°C로 템퍼링하였다.

[0370] 중합체 평균 분자량 분포의 결정

[0371] 중합체를 겔 투과 크로마토그래피(GPC: Gel Permeation Chromatography) 측정에 의해 특성화하였다. 분자량 분포(MWD: molecular weight distribution)는 직렬로 애질런트(Agilent) 제조의 2개의 PLgel 5 µm 혼합 D 컬럼을 갖춘 말vern 옴니섹 리졸브 앤 리빌 시스템(Malvern Omniscense Resolve and Reveal system)을 사용하여 결정하였다. 컬럼은 좁은 폴리스티렌 표준을 사용하는 중래의 보정에 의해 보정하였다. 분석 조건은 하기 표 1에 명시된 바와 같다.

[0372] [표 1]

검출기	RI
셀 부피	12 µl
컬럼 세트	애질런트 PLgel 5 µm 혼합-D, 직렬로 2 개 컬럼
이동상	THF
유속	1 ml/min
주입 부피	100 µl
오토샘플러 온도	25°C
컬럼 오븐 온도	35°C
검출기 오븐 온도	35°C
데이터 처리	옴니섹 5.1
보정 표준	애질런트 폴리스티렌 매질 이지바이알(4 ml) 적색, 황색 및 녹색

[0373]

[0374] 25 mg 건조 중합체에 해당하는 중합체 용액의 양을 5 ml THF에 용해시켜 샘플을 제조하였다. 샘플은 GPC 측정을 위한 샘플링 전에 실온에서 최소 3시간 유지하였다. 분석 전에 샘플을 0.45 µm 나일론 필터를 통해 여과하였다. 수 평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw) 및 다분산 지수를 보고한다.

[0375] 코팅 조성물의 제조

[0376] 임펠러 디스크를 갖춘 고속 용해기를 사용하여 하기 표 3, 4 및 5에 나타낸 (A) 부분의 성분들을 먼저 혼합하여 코팅 조성물을 제조하였다. 코팅을 도포하기 직전에, (B) 부분의 성분들을 (A) 부분의 성분들과 혼합하였다.

[0377] 경화 시험

[0378] 경화 시간은 기계식 레코더를 사용하여 결정하였다. 코팅을 305 mm X 25 mm X 3 mm 크기의 유리 스트립에 도포한다. 스트립은 스타일러스가 습윤 막으로 낮출 수 있도록 배치한다. 스타일러스는 유리 스트립을 따라 일정한 속도로 움직인다. Beck Koller 건조 시간 레코더(TQC 건조 시간 레코더, AB3600)는 24 h 시험 시간으로 설정하였다. 코팅을 300 µm 습윤 막 두께로 유리 스트립 상에 5°C에서 도포하였다. 측정은 5°C/85% RH의 경화 챔버에서 수행하였다. 파울 방출 도료 조성물의 점착 건조 시간(TFT: tack free time)은 도료 조성물을 유리판에 도포한 시간으로부터 바늘 흔적이 보이지 않을 때까지의 시간이었다. 허용 가능한 것으로 간주되는 TFT는 최대 4 h 이다. 코팅 막은 경화(경질 건조(hard dry))한 것으로 간주되며, 특정 경도가 달성되면, 코팅을 손가락으로 단

단하게 터치하였을 때 가시적인 흔적은 없다. 24 h 후에 건조 상태(습윤(wet), 점착(tacky), 터치 건조(touch dry) 또는 경질 건조(hard dry))를 결정하였다. 코팅은 본 발명의 요건을 충족시키기 위해 24시간 후에 경질 건조되어야 한다. 경화가 충분한 것으로 간주되기 위해서는 최대 4시간의 TFT 요건과 24시간 후 경질 건조 코팅들 모두 달성되어야 한다.

[0379] [표 2]

건조 상태	설명
습윤	습윤 도료가 손가락에 남음
점착	반 경화된 도료가 손가락에 남음
터치 건조	손가락으로 코팅을 단단하게 터치하였을 때 코팅 상에 흔적이 남아있지만, 도료는 손가락에 남아 있지 않음.
경질 건조	손가락으로 코팅을 단단하게 터치하였을 때 가시적인 흔적이 없음.

[0380]

[0381]

[표 3]

결합체의 특정된 분자량 및 점도

결합체	Mn	Mw	PDI	23℃에서의 [mPas]	점도
B0.5	8385	24238	2.891	440	
B1	19417	35629	1.835	1 000	
B3.5	30813	59729	1.938	3 800	
B5.0	31504	67300	2.136	5 600	
B20	46945	98279	2.093	22 050	
B20/B0.5(50:50 중량%)	12772	50899	4.691	4 300	
B20/B1(50:50 중량%)	25253	67401	2.674	5 750	
B20/B5(50:50 중량%)	37877	84759	2.263	11 150	
B20/B0.5(72.5:27.5 중량%)	19893	79426	4.144	10 050	
B20/B3.5(72.5:27.5 중량%)	45162	88875	1.973	14 150	

[0382]

[0383]

[표 4]

붉은 글씨의 성분은 결합체계의 일부이다

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	C-1	C-2	C-3	C11
(A)부분														
B0.5: α, ω- 히드록시폴리디메틸실록산,	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8
B20: α, ω- 히드록시폴리디메틸실록산,	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8
소수성 실리카	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
적색 산화철	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5

[0384]

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	C-1	C-2	C-3	C11
메틸 페닐 폴리실록산 오일 (참가제 오일)	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9	15.9
폴리에테르 개질된 실리콘 오일 (친수성 개질된, Mw 7460 g/mol, HLB 4.7)	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
요변제	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
자일렌	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7
1-메톡시-2-프로판올	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
총 (A) 부분	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 부분														
에틸 실리케이트 <sup>1</sup>	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
디부틸렌 디아세레이트 <sup>2</sup>											0.4			
카르복실산 비스무트 <sup>3</sup>			2.0		1.25							2.0		
카르복실산 리튬 <sup>4</sup>				2.0		1.25	0.63						2.0	
카르복실산 아연 <sup>5</sup>								2.0	1.25					
1,8-디아자비시클로-5.4.0-7- 온테센 <sup>6</sup>	0.5		2.0	2.0				2.0						
3-아미노프로필트리아메톡시실란 <sup>7</sup>		1.0			0.75	0.75	0.75		0.75	0.75				
테오데칸 세플 <sup>8</sup>										0.1				
1,1,3-테트라메틸규아나딘														1.0
자일렌														1.0
1-메톡시-2-프로판올											3.8			
총 (B) 부분	4.7	5.2	8.2	8.2	6.2	6.2	6.2	8.2	6.2	5.05	8.4	6.2	6.2	6.2

[0385]

실시예	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	C-1	C-2	C-3	C11
성질														
5 °C/85RH 에서 TTT(h)	0.5	0.5	1.5	1	3.5	3	3	1	3.5	4	2	15	>24	>24
24h 후 건조 상태	경질 긴조	경질 긴조	경질 긴조	경질 긴조	경질 긴조	경질 긴조	경질 긴조	경질 긴조	경질 긴조	경질 긴조	경질 긴조	터치 긴조	점착	점착

<sup>1</sup>바커® TES 40 WN<sup>2</sup>TIB KAT 233, <sup>3</sup>K-KAT MK-65L, <sup>4</sup>보처스 테카 리플 2, <sup>5</sup>K-KAT 670, <sup>6</sup>폴리켓®DBU, <sup>7</sup>다이나나실란 AMEO, <sup>8</sup>TIB KAT 811

[0386]

[0387]

[표 5]

같은 글씨의 성분은 결합계계의 일부이다

신시예	11	12	13	14	15	16	17
(A) 부분							
B20: α, ω-히드록시폴리디메틸실록산	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3
B0.5: α, ω-히드록시폴리디메틸실록산	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3
소수성 실리카	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
구리 페리티온	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
적색 산화철	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
메틸 페닐 폴리실록산 오일(첨가제 오일)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
플러에이트 개질된 실리콘 오일(친수성 개질된, Mw 7460, HLB 4.7)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
자일렌	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4
총 (A) 부분	100	100	100	100	100	100	100
(B) 부분							
에틸 실리케이트 <sup>1</sup>	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
카르복실산 비스무트 <sup>2</sup>	2.0	2.0	1.25	1.25			
카르복실산 리튬 <sup>3</sup>							
아연-아민 화물 <sup>6</sup>							2.0
1,8-디아자비스클로-5,4,0-7-운데센	2.0	2.0			0.5		
3-아미노프로필트리에톡시실란 <sup>5</sup>			0.75	0.75		1.0	1.0
총 (C) 부분	8.2	8.2	6.2	6.2	4.7	5.2	7.2
성분							
5 °C /85%RH 에서 TFT(h)	0.5	1	2	1	0.5	1	3.0

[0388]

[0389]

실시예	11	12	13	14	15	16	17
24h 후 건조 상태	경질 건조	경질 건조	경질 건조	경질 건조	경질 건조	경질 건조	경질 건조

<sup>1</sup>바커® TES 40 WN <sup>2</sup>K-KAT XK-651, <sup>3</sup>보처스 메카 리름 2, <sup>4</sup>폴리켓®DBU, <sup>5</sup>다이나실란 AMEO, <sup>6</sup>K-KAT XK-661

[0390]

[표 6]

붉은 글씨의 성분은 결합체계의 일부이다

실시예	18	19	20	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
(A) 부분										
B0.1: $\alpha, \omega$ -히드록시폴리디메틸실록산										
B0.5: $\alpha, \omega$ -히드록시폴리디메틸실록산	15.3									
B1: $\alpha, \omega$ -히드록시폴리디메틸실록산		29.8	59.5							
B3.5: $\alpha, \omega$ -히드록시폴리디메틸실록산				59.5	59.5	59.5				16.5
B5: $\alpha, \omega$ -히드록시폴리디메틸실록산							59.5		29.8	
B20: $\alpha, \omega$ -히드록시폴리디메틸실록산	40.3	29.8						59.5	29.8	43.0
소수성 실리카	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
흑색 산화철	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
이산화티타늄	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
메틸 페닐 폴리실록산 오일(첨가제 오일)	10.3	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2
폴리에테르 개질된 실리칸 오일(친수성 개질된, Mw 7460 g/mol, HLB 4.7)	5.1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
자일렌	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
1-메톡시-2-프로판올	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4	13.4

[0391]

실시예	18	19	20	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
총 (A) 부분	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 부분										
에틸 실리케이트 <sup>1</sup>	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
디부틸린 디아세테이트 <sup>2</sup>				0.4						
카드부실산 비스무트 <sup>3</sup>	1.25	1.25	1.25				1.25	1.25	1.25	1.25
1,8-디아자비시클로-5,4,0-7-운데센 <sup>4</sup>					0.5					
3-아미노프로필트리에톡시실란 <sup>5</sup>	0.75	0.75	0.75			1.0	0.75	0.75	0.75	0.75
1-메톡시-2-프로판올				3.8						
총 (B) 부분	6.2	6.2	2.0	8.4	4.7	5.2	2.0	2.0	2.0	2.0
성질										
5 °C/85%RH 에서 TFT(h)	4	3	3	3.5	>24	5	3.5	3	3	4
24h 후 건조 상태	경질 건조	경질 건조	경질 건조	경질 건조	점착	터지 건조	터지 건조	터지 건조	터지 건조	터지 건조

<sup>1</sup> 바커® TES 40 WN<sup>2</sup> TIB KAT 233, <sup>2</sup> K-KAT XK-651, <sup>3</sup> 폴리갯® DBU, <sup>5</sup> 다이아실란 AMEO

[0392]

상기 실시예와 관련하여 하기의 관찰을 할 수 있다.

[0393]

· 비교예 C1-C3, C11 및 실시예 1-17은 Mw 24238 및 98279(각각 점도 440 및 22 050 mPas)를 갖는 결합체의 혼합물을 기체로 하는 조성물에서 상이한 촉매를 사용하는 효과를 나타낸다.

[0394]

· 실시예 1 및 2에서 50:50 혼합비의 B0.5(440 mPas)와 B20(22 050 mPas)의 조합은 DBU 또는 아미노실란이 사용되는 경우 5°C에서 경화되는 것을 나타낸다. 계의 견고성을 개선하고 충분한 포트 라이프를 보장하기 위해 금속 촉매를 첨가하는 것이 바람직할 수 있다.

[0395]

· 실시예 3-10은 비스무트, 리튬, 세륨 및 아연 촉매와의 조합으로 DBU 또는 아미노실란을 사용하는 경화의 예를 나타낸다.

[0396]

· 비교예 C1에서 종래의 주석 촉매를 사용한 TFT 및 경도가 본 발명의 촉매계를 사용하여 수득된 TFT 및 경도와 필적하는 것임을 나타낸다.

[0397]

· 비교예 C1에서 나타낸 주석 촉매를 비스무트 또는 리튬 촉매 단독으로 대체하는 경우(비교예 C2 및 C3) TFT가 유의하게 증가하고 필요한 경도는 얻어지지 않는다.

[0398]

· 비교예 C11은 구아니딘 기반 촉매를 사용하면 필요한 TFT 또는 경도를 얻을 수 없음을 나타낸다.

[0399]

· 본 발명의 실시예 11 내지 17은 제제에 구리 피리티온을 함유하고 DBU 또는 AMEO 단독을 사용하거나 또는 비스무트, 아연 및 리튬 촉매와 조합하여 5°C에서 경화된다.

[0400]

· 비교예 C4 내지 C10 및 본 발명의 실시예 18, 19 및 20은 저분자량 및 고분자량 결합체 조합의 효과를 예시

[0401]

한다.

- [0402] · 실시예 1-17에서 B20(22 050 mPas)과 B0.5(440 mPas)의 결합제 혼합물이 50:50 혼합비로 사용된다. 실시예 18에서 혼합비는 B20:B0.5(73:28)이다. 저분자량 결합제의 양을 감소시킴으로써 TFT가 유의하게 증가되는 것이 관찰된다.
- [0403] · 실시예 19에서 50:50 혼합비로 B20(22 050 mPas)과 B1(1000 mPas)의 결합제 혼합물을 사용하여 24시간 후 필요한 TFT 및 경도가 또한 달성됨을 나타낸다.
- [0404] · 반면 비교예 C10은 73:28 혼합비로 B20(22 050 mPas) 및 B3.5(3800 mPas)의 결합제 혼합물을 사용하는 것은 효과가 없음을 나타낸다. 이는 B3.5 결합제가 본 발명의 원하는 효과를 달성하기에는 너무 높다면 분자량 때문이다. 비교예 C9는 B20과 B5의 조합도 또한 효과가 없음을 나타낸다.
- [0405] · 실시예 20에서 점도가 1000 mPas(Mw 35,629 g/mol)인 하나의 결합제 B1이 적절한 정도로 필요한 TFT 내에서 경화되었음을 나타낸다.
- [0406] · 비교예 C5 내지 C8은 본 발명의 요건을 충족하지 않는 하나의 결합제만을 사용한 다면 본 발명의 촉매계를 사용하여 5°C에서 충분한 경화가 발생하지 않음을 나타낸다.
- [0407] · 비교예 C1 및 C4는 주석 기반 촉매를 사용하여 24 h 후 TFT 및 경도가 결합제 및 단일 결합제의 조합에 필적하는 것임을 예시한다.
- [0408] · C5 내지 C11의 비교예는 24 h의 시험 동안 점착이 없는 막을 형성하지 않았다.